ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 15 MARS 1954.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.



MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **MAURICE JAVILLIER** signale à l'Académie la présence de M. **WILLIAM HENRI SCHOPFER**, Professeur à l'Université de Berne, et M. **PAUL PASCAL** celle de M. **ROGER GAUDRY**, Professeur à l'Université Laval, à Québec. M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

HYDRAULIQUE. — *Régime transitoire autour d'un cylindre circulaire.* Note (*) de M. **LÉOPOLD ESCANDE.**

Le sillage reproduit les configurations successives qui caractérisent les régimes permanents relatifs à des nombres de Reynolds croissants.

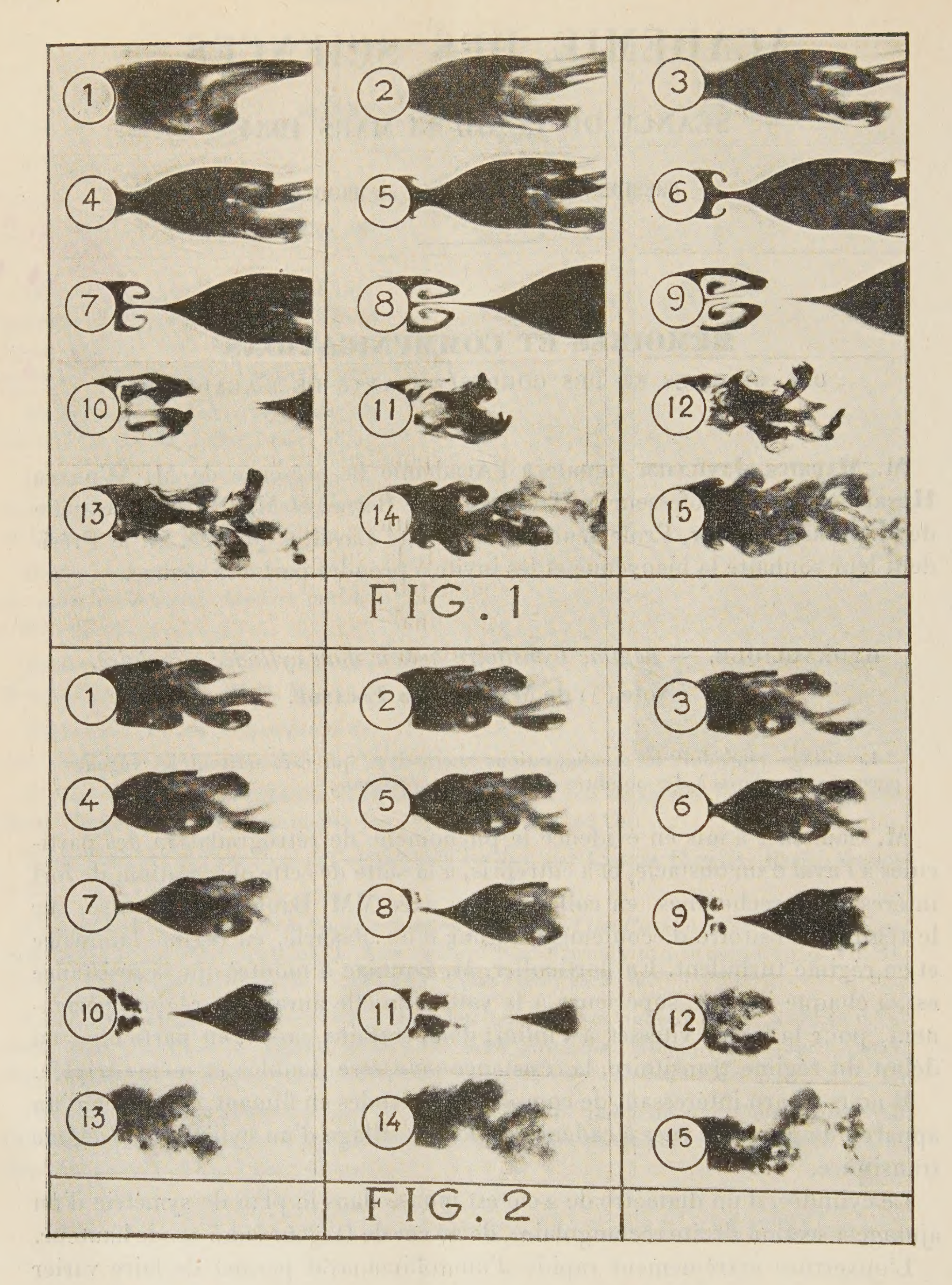
M. Camichel a mis en évidence le phénomène de rétrogradation des particules à l'aval d'un obstacle, et a entrepris, à la suite de cette observation, de fort intéressantes recherches, en collaboration avec MM. Baubiac et Crausse, sur le régime transitoire d'écoulement autour d'un obstacle, en régime laminaire et en régime turbulent. En particulier, M. Baubiac a montré que la résistance est, à chaque instant, supérieure à la valeur qu'elle aurait, en régime permanent, pour la même vitesses à l'infini; dans certains cas et, en particulier au début du régime transitoire, la résistance peut être doublée et même triplée.

Il nous a paru intéressant de compléter ces études en filmant, au moyen d'un appareil de prises de vues à cadence rapide, le sillage d'un cylindre, en régime transitoire.

Le cylindre, d'un diamètre de 2 cm est monté dans le plan de symétrie d'un ajutage à section droite rectangulaire, de 20 cm de largeur sur 5 cm de hauteur.

L'ouverture extrêmement rapide d'un robinet aval permet de faire varier quasi instantanément le débit de l'ajutage.

(*) Séance du 8 mars 1954.



Le cylindre est creux et deux fentes, placées sur la partie amont, permettent d'alimenter le sillage, au moyen d'une solution de nitrate d'argent renfermant de la poudre d'aluminium, sans perturber l'écoulement.

Les films obtenus mettent nettement en évidence la succession, pendant le régime transitoire, des configurations que l'on observe, derrière le cylindre, lorsqu'en régime permanent on étudie le sillage pour des valeurs successives croissantes du nombre de Reynolds :

— contournement du cylindre sans décollement (spectre analogue à celui de la solution de première espèce rencontrée dans le cas d'un fluide parfait);

— décollement et double tourbillon symétrique de sillage non turbulent (courbes α, β de M. Camichel);

— tourbillons alternés.

Il est à noter que cette succession de phénomènes s'observe, quel que soit le régime permanent initial, c'est-à-dire que celui-ci corresponde lui-même à un fluide immobile, à un sillage sans décollement, aux courbes α, β ou aux tourbillons alternés.

Les photographies de la figure 1 correspondent à une vitesse moyenne d'attaque, dans le régime permanent initial, égale à 0,0133 m/sec et à la limite d'existence des courbes α, β, lors de l'apparition des premières ondulations du sillage; dans le régime permanent final, la vitesse moyenne d'attaque est de 0,188 m/sec et le sillage est caractérisé par les tourbillons alternés.

Dans le cas de la figure 2, le régime final demeure le même, mais on part d'une vitesse initiale d'attaque de 0,0267 m/sec pour laquelle existent déjà les tourbillons alternés.

Dans les deux cas, on observe nettement, comme première conséquence de l'ouverture, un étranglement progressif du sillage initial, mettant en évidence la solution de première espèce; on voit apparaître ensuite et se développer progressivement, de l'amont vers l'aval, derrière le cylindre, les rouleaux caractéristiques des courbes α, β qui font place à leur tour aux tourbillons alternés, au bout d'un certain temps.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et propriétés de cétochlorures mésodiphénylanthracéniques.* Note (*) de MM. **Charles Dufraisse**, **André Étienne** et **Jean Bourdon**.

Obtention de cétochlorures mésodiphénylanthracéniques, intermédiaires dans la réaction de formation d'α-chloranthrols, par action d'acide chlorhydrique sur les fuchsones correspondantes.

Nous avons tenté, d'ailleurs sans succès, de déshydrater la fuchsone anthracénique, VIII, précédemment décrite ([1]), en vue d'obtenir la diphényl-9.10 anthraquinone-2.3, I. Ceci nous a conduits à étudier l'action des acides et, en

(*) Séance du 1er mars 1954.

([1]) Ch. Dufraisse, A. Étienne et J. Bourdon, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1126.

particulier, celle de l'acide chlorhydrique sur cette fuchsone. Ainsi traitée, sans précautions spéciales, par barbotage d'acide chlorhydrique sec dans une solution acétique, la fuchsone VIII conduit, non pas à la quinone cherchée, mais à un chloranthradiol, le chloro-1 diphényl-9.10 anthradiol-2.3, X, $C_{26}H_{17}O_2Cl$, aiguilles incolores (cyclohexane) F_{inst} 241°; dérivé diacétylé, $C_{30}H_{21}O_4Cl$, paillettes jaune pâle (acide acétique) F_{inst} 190°. Or, A. Étienne et J. Salmon [2] ont montré que, sous l'action de l'acide chlorhydrique, la fuchsone anthracénique plus simple II et son dérivé hydroxylé en 6, III, donnent des α-chloranthrols V et VI. Ils ont expliqué cette réaction par un mécanisme comportant une transposition allylique du chlore introduit en méso sur le sommet 1 du noyau anthracénique, puis une aromatisation [3].

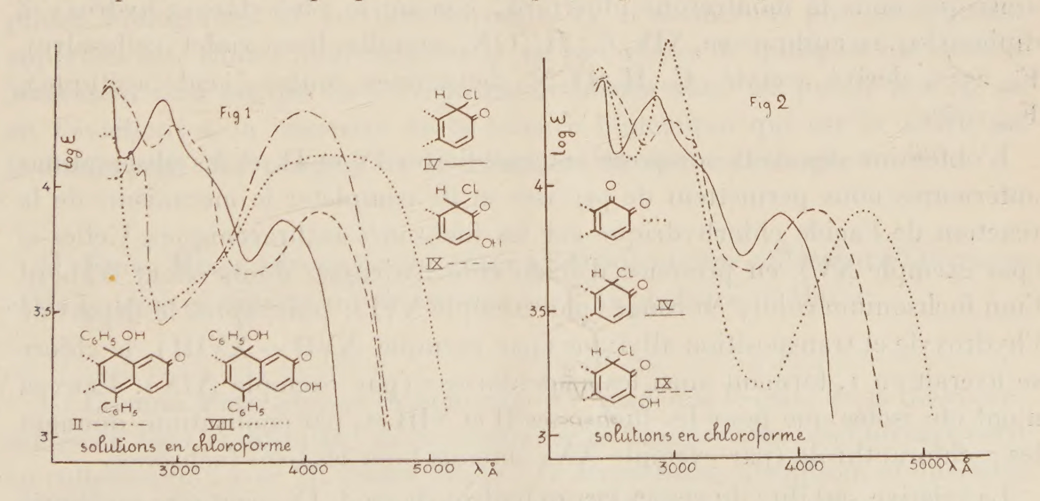
De ce fait, la formation de ces chloranthrols semblant être une réaction

(2) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 338 et 235, 1952, p. 70.

(3) CH. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. SALMON, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 62, 1953, p. 21-25.

caractéristique des fuchsones anthracéniques, nous avons voulu étudier d'une manière précise les conditions de cette transformation. Pour cela, nous avons fait agir la quantité théorique d'acide chlorhydrique dans l'acide acétique. Nous avons ainsi constaté pour la fuchsone II et pour son dérivé hydroxylé en 3, VIII, que l'on pouvait isoler, dans les deux cas, un composé intermédiaire chloré; pour la fuchsone III (hydroxylée en 6), cet intermédiaire n'a même pas été entrevu. Les deux composés chlorés isolés sont stables à l'état solide et en solution benzénique ou chloroformique. Mais ils présentent la propriété de se transformer spontanément en α-chloranthrols dans les solvants ionisants, neutres ou acides (alcool, acide acétique), ce qui rend leur séparation difficile. C'est cependant en solution acétique que leur préparation est la meilleure, si l'on emploie la quantité théorique d'acide chlorhydrique, comme nous l'avons indiqué, à la concentration de 3 % : dans ces conditions, le volume de solvant est insuffisant pour solubiliser le produit en réaction, et, grâce à sa faible solubilité, le composé intermédiaire cherché précipite au fur et à mesure de sa formation, ce qui le soustrait au milieu réactionnel. Le premier, le chloro-1 céto-2 dihydro-1.2 diphényl-9.10 anthracène, IV, $C_{26}H_{17}OCl$, aiguilles jaune clair (éther isopropylique), F_{inst} 200°, n'a pu être isolé qu'en faibles quantités et de façon très peu reproductible. Le second, le chloro-1 céto-2 hydroxy-3 dihydro-1.2 diphényl-9.10 anthracène, IX, $C_{26}H_{17}O_2Cl$, cristaux jaunes (benzène), F_{inst} 227°, peut être obtenu avec un excellent rendement, car son évolution vers la forme chloranthrol est moins rapide.

Les structures proposées ci-dessus (cétochlorures IV et IX) ont été préférées à la structure chloro-9 fuchsonique VII, également possible, en raison de l'étude spectrale et des propriétés chimiques exposées ci-après.



Les spectres, en effet, notablement différents de ceux des fuchsones (*fig.* 1), sont plutôt ceux de corps quinoniques 1-2, comme le montre la comparaison avec celui de la diphényl-9.10 anthraquinone-1.2 (*fig.* 2), compte tenu du

déplacement bathochrome normal de la première bande quand on passe du cétochlorure IV au cétochlorure hydroxylé IX, puis à la quinone.

Quelques réactions, qui ont été faites sur le cétochlorure hydroxylé IX, sont en accord avec ces conclusions.

L'action de l'aniline à froid donne, après élimination d'acide chlorhydrique et aromatisation, l'anilino-1 diphényl-9.10 anthradiol-2.3, XI, $C_{32}H_{23}O_2N$, cristaux incolores (benzène) F_{inst} 239°.

L'orthophénylènediamine en présence de carbonate de sodium sec à 125° fournit, par perte d'une molécule d'hydrogène, une phénazine, la (diphényl-1'-4' naphto-2'.3')-1.2 hydroxy-4 phénazine, XII, $C_{32}H_{20}ON_2$, prismes oranges (acide acétique) F_{inst} 280°. Cette dernière, par méthylation (ICH_3 et KOH), conduit à la phénazine méthoxylée correspondante, identifiée avec un échantillon authentique ([2]).

Nous n'avons pas pu caractériser le carbonyle du cétochlorure par les réactifs azotés habituels (chlorhydrate de phénylhydrazine dans l'alcool). Mais par action de la phénylhydrazine sur une suspension du cétochlorure dans une faible quantité d'éther, nous avons pu séparer un composé d'addition sur le carbonyle, peu stable dans le milieu réactionnel, le chloro-1 phénylhydrazino-2 dihydro-1.2 diphényl-9.10 anthradiol-2.3, XIII, $C_{32}H_{25}O_2N_2Cl$, prismes jaune-pâle (éther), F_{inst} 200° (décomposition). Ce composé peu stable, est l'intermédiaire dans la formation de la phénylhydrazone correspondante, que, toutefois, nous n'avons pas pu isoler : en effet, ce composé d'addition XIII se décompose à l'état solide à la température ordinaire et, par ébullition dans les solvants (acétone, cellosolve), il donne un produit que nous devons considérer, ainsi que nous le montrerons plus tard, comme le phénylazo-2 hydroxy-3 diphényl-9.10 anthracène, XIV, $C_{32}H_{22}ON_2$, aiguilles brun-violet (cellosolve), F_{inst} 277°, dérivé acétylé, $C_{34}H_{24}O_2N_2$, hexagones rouges (acide acétique), F_{inst} 195°.

L'obtention des deux composés intermédiaires IV et IX et les observations antérieures nous permettent de préciser et de compléter le mécanisme de la réaction de l'acide chlorhydrique sur les fuchsones anthracéniques. Celles-ci (par exemple XV), en présence d'acide chlorhydrique, donneraient d'abord l'ion fuchsonium coloré en rouge (par exemple XVI); puis, après le départ de l'hydroxyle et transposition allylique (par exemple XVII → XVIII), le chlore se fixerait en 1, formant ainsi les cétochlorures (par exemple XIX). Ceux-ci n'ont été isolés que pour les fuchsones II et VIII et, par énolisation, donnent les α-chloranthrols (par exemple XX) obtenus pour les trois fuchsones.

La relative stabilité du cétochlorure hydroxylé en 3, IX, peut être expliquée par l'existence d'une liaison hydrogène entre l'hydroxyle en 3 et l'oxygène du carbonyle en 2.

M. **Léon Binet** s'exprime en ces termes :

J'ai le plaisir de déposer sur le bureau de notre Compagnie un livre d'histoire, consacré à l'œuvre de médecins, de biologistes et de chirurgiens [1].

Après un avant-propos, sont développés les chapitres suivants :

I. Un artiste et un homme de science, Léonard de Vinci; II. Dans le grand amphithéâtre de la Sorbonne, Descartes et Lavoisier; III. Les débuts d'un clinicien de génie, R.-T. Laennec; IV. Mathieu Orfila; V. Un garçon barbier devient baron d'Empire et entre à l'Institut, Alexis Boyer; VI. L'éloquence des marbres (Vulpian, Cornil, Farabeuf, Brouardel, Bichat); VII. Un précurseur méconnu, Eugène Woillez; VIII. Un faux sceptique, Claude Bernard; IX. Brown-Séquard ou le Rêve de Faust; X. Problèmes de cœur, Marey et Chauveau; XI. Un homme de chez nous, Louis Pasteur; XII. Un esprit universel, Charles Richet; XIII. Un physicien et la médecine, A. d'Arsonval; XIV. L'organisateur de la neuro-chirurgie française, Clovis Vincent; XV. Avant Platon, la vérité, Henri Roger; XVI. Une gloire de la médecine militaire, H. Vincent; XVII. Trois chirurgiens au-dessus de la technique, Ed. Quénu, P. Duval et A. Gosset; XVIII. Un ambassadeur de la science française, Maurice Arthus; XIX. Le médecin de la douleur, J.-A. Sicard; XX. Grand savant et grand administrateur, G. Roussy; XXI. Un moraliste de la médecine, Louis Portes. — Un index bibliographique complète ce livre.

J'espère que ceux des lecteurs qui sont déjà familiarisés avec les disciplines biologiques et médico-chirurgicales n'estimeront pas absolument superflus mes efforts pour rappeler la vie et l'œuvre de quelques initiateurs. Mais mon vœu est que ce livre puisse intéresser aussi un public plus vaste en l'éveillant à la curiosité de la science biologique qui est la source et le fondement des progrès de la médecine et de la chirurgie.

M. **Émile Miège** adresse en hommage à l'Académie une collection d'Ouvrages et de brochures concernant ses travaux sur l'Agriculture au Maroc.

M. **Gabriel Foëx** adresse en hommage à l'Académie le texte de sa thèse présentée en 1921 et intitulée : *Recherches sur le paramagnétisme*, un Ouvrage écrit en collaboration avec M. Pierre Weiss : *Le Magnétisme*, 4e édition, et une série de fascicules relatifs à ses travaux sur le magnétisme.

---

(1) L. Binet, *Médecins, Biologistes et Chirurgiens*, 281 pages, Sagep, Paris.

PLIS CACHETÉS.

A la demande des auteurs, le pli cacheté accepté en la séance du 4 février 1952 et enregistré sous le n° 12 929, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Physique générale.

CORRESPONDANCE.

M. **Jean-André Thomas** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'Économie rurale, par le décès de M. *Emmanuel Leclainche*.

L'**Institut de Zoologie « Lazzaro Spallanzani »** de l'Université de Pavie informe l'Académie de la Cérémonie qui aura lieu, le 27 mars 1954, à Rovellasca, Province de Côme, à l'occasion du Centième anniversaire de la naissance de **Battista Grassi**.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Annuaire astronomique et météorologique Camille Flammarion*, 1954, publié par l'Observatoire de Juvisy.

2° Ministerio de agricultura. Division de Investigacion (Bogota). *Informacion tecnica*. Vol. I, n° 1.

3° Istituto di geodesia, topografia e fotogrammetria del Politecnico di Milano. *Miscellanea geodetica, topografica e fotogrammetica, di vari autori*. Vol. I à VI.

4° *Moçambique. Documentario trimestral*, n° 75, julho, agosto, setembro 1953.

Il signale également des feuillets polycopiés :

1° Union internationale de Physique pure et appliquée. *Rapport du Secrétaire général. — Circulaire d'information générale*.

2° Comité français de Physique. *Procès verbal succinct de la réunion du* 25 *février* 1954. — *Réunions internationales en* 1954.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Un contre-exemple de fonctions quasi analytiques.* Note de M. **Ricardo San Juan**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On sait que deux fonctions, l'une analytique, l'autre quasi analytique d'une classe déterminée qui coïncident en un point d'un intervalle ainsi que toutes leurs dérivées, coïncident dans tout l'intervalle. Ici on démontre que cette propriété n'est pas caractéristique des fonctions analytiques en ce point.

Lemme. — *Soit* $p(t) \geqq 0$ *une fonction dérivable* $(t \geqq 1)$ *telle que pour* $t \to \infty$ *en croissant* : $p'(t) \downarrow 0$, $tp'(t) \uparrow \infty$, $p(t) = O[tp'(t)]$ et $\int_1^\infty p(t)t^{-2}\,dt = \infty$; *par exemple*, $p(t) = t(2 + \log t)^{-1}$. *Nous faisons* $\mu_n = \int_1^\infty e^{-p(t)} t^n\,dt < \infty$ il vient :

$$\sum_{n=1}^{\infty} \mu_n^{-\frac{1}{n}} = \infty \qquad \text{et} \qquad \overline{\lim_{n\to\infty}} \left(\frac{\mu_n}{n!}\right)^{\frac{1}{n}} = \infty.$$

Étant donné que $e^{-p(t)}t^n$ atteint son maximum absolu pour la racine (unique) $t_n \uparrow \infty$ de $t\,p'(t) = n$, on a, successivement :

$$\begin{aligned}
\mu_n &< \int_1^{t_{n+2}} e^{-p(t)} t^n\,dt + \int_{t_{n+2}}^{\infty} e^{-p(t_{n+2})} t_{n+2}^{n+2} t^{-2}\,dt < e^{-p(t_n)} t_n^n t_{n+2} + e^{-p(t_{n+2})} t_{n+2}^{n+1} \\
&< 2 t_{n+2}^{n+1} \int_{t_1}^{t_n} p(t) t^{-2}\,dt - p(t_1) t_1^{-1} \\
&= -p(t_n) t_n^{-1} + \int_{t_1}^{t_n} p'(t) t^{-1}\,dt \leqq \int_{t_1}^{t_n} p'(t) t^{-1}\,dt \\
&= \sum_{i=1}^{n} \int_{t_{i-1}}^{t_i} p'(t) t^{-1}\,dt < \sum_{i=2}^{n} \int_{t_{i-1}}^{t_i} i t^{-2}\,dt \\
&= \sum_{i=2}^{n} i(t_{i-1}^{-1} - t_i^{-1}) = t_1^{-1} + \sum_{i=1}^{n-1} t_i^{-1} - n\,t_n^{-1} < t_1^{-1} + \sum_{i=1}^{n-1} t_i^{-1}
\end{aligned}$$

d'où pour $n \to \infty$, il résulte : $\sum_{i=1}^{\infty} t_i^{-1} = \infty$; donc $\sum_{n=1}^{\infty} \mu_n^{-1/(n+1)} = \infty$; et par suite

$$\sum_{n=1}^{\infty} \mu_n^{-\frac{1}{n}} = \infty. \tag{1}$$

Au contraire :

$$\mu_n > \int_{t_n}^{t_n+1} e^{-p(t)} t^n\,dt > e^{-p(t_n+1)}(t_n+1)^n = e^{-p(t_n)} t_n^n e^{-p'(\xi_n)}(1 + t_n^{-1})^n \qquad (t_n < \xi_n < t_n + 1)$$

---

(1) T. Carleman, *Les fonctions quasi analytiques*, Paris, 1925, p. 105.

et comme $p'(\xi_n) \leqq p'(t_n) \downarrow 0$, il résulte :

$$e^{-1} \overline{\lim_{n \to \infty}} \left(\frac{\mu_n}{n!} \right)^{\frac{1}{n}} = \overline{\lim_{n \to \infty}} \left(\mu_n^{\frac{1}{n}} n^{-1} \right) \geqq \overline{\lim_{n \to \infty}} \left(e^{-\frac{p(t_n)}{n}} t_n n^{-1} \right) = \overline{\lim_{n \to \infty}} \left\{ \frac{e^{-\frac{p(t_n)}{t_n p'(t_n)}}}{p'(t_n)} \right\} = \infty.$$

La fonction $f(x) = \int_1^\infty e^{-p(t)-tx}\,dt$, est telle que : $|f^{(n)}(x)| \leqq f^{(n)}(0) = \mu_n$ $(f^{(0)}(x) \equiv f(x))$ pour $x \geqq 0$ et $n = 0, 1, \ldots$. Elle appartient donc à une classe quasi analytique $C(\mu_n)$ dans $0 \leqq x < \infty$ et elle n'est pas analytique pour $x = 0$. Si $f_1(x)$ appartient à une autre classe quasi analytique $C(m_n)$ dans $0 \leqq x < \infty$ et si $f_1^{(n)}(0) = f^{(n)}(0) = \mu_n$ $(n = 0, 1, \ldots)$, la fonction $F(t) = f(t) - f_1(t)$ est telle que $F^{(n)}(0) = 0$ $(n = 0, 1, \ldots)$; et comme on a $|f_1^{(n)}(x)| \leqq Ck^n m_n$ (C et k constantes) pour $0 \leqq x < \infty$, $n = 0, 1, \ldots$, en particulier, $\mu_n = f_1^{(n)}(0) \leqq Ck^n m_n$, il en résulte : $|F^{(n)}(x)| \leqq \mu_n + Ck^n m_n \leqq 2Ck^n m_n$ pour $0 \leqq x < \infty$, $n = 0, 1, \ldots$; on a donc $F(t) \equiv 0$.

Il y a donc des fonctions appartenant à certaines classes quasi analytiques $C(\mu_n)$ *dans* $0 \leqq x < \infty$ *qui, quoique n'étant pas analytiques pour* $x = 0$, *possèdent cependant la propriété suivante des fonctions analytiques pour* $x = 0$ *: si une autre fonction* $f_1(x)$ *appartenant à une classe quasi analytique* $C(m_n)$ *(quelconque) dans* $0 \leqq x < \infty$ *est telle que* $f_1^{(n)}(0) = f^{(n)}(0)$ *pour* $n = 0, 1, \ldots$ *on a* $f(x) \equiv f_1(x)$ *dans* $0 \leqq x < \infty$.

Cette propriété ne caractérise donc pas l'analyticité pour $x = 0$; ce que l'on peut affirmer en utilisant un lemme de T. Bang (²), c'est que si toutes les fonctions d'une classe ont cette propriété, cette classe est contenue dans la classe analytique $C(n!)$; par conséquent, toutes ses fonctions sont analytiques.

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Filtration d'Alexander-Čech de la cohomologie singulière. Répartition des points critiques d'une fonction numérique.* Note (*) de M. **René Deheuvels**, présentée par M. Jean Leray.

L'algèbre de cohomologie singulière d'un espace topologique X est canoniquement filtrée. L'algèbre graduée associée est la limite d'une suite spectrale dont le premier terme est l'algèbre de cohomologie d'Alexander-Čech de X à coefficients dans un faisceau « de connexion locale par arcs ». Application à une formule générale sur la répartition des points critiques d'une fonction numérique.

1. Dans la partie b du second théorème de la Note précédente (¹), on peut prendre X = Y, et pour ξ l'application identique. Plus généralement, soit (A, B) une paire de parties de X. A chaque ouvert V de X, attachons l'al-

(²) *Um quasi-analytiske funktioner*, Kjobenhann, 1946, p. 79.

(*) Séance du 25 janvier 1954.

(¹) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1089.

gèbre K(V) des cochaînes singulières de $V \cap A$, nulles sur les simplexes singuliers contenus dans $V \cap B$, à coefficients dans le faisceau $\mathfrak{A}$ (localement constant, ou de Steenrod), à supports non vides. Les K(V) forment un faisceau stable : $[A, B_s; \mathfrak{A}]$ [les hypothèses du premier théorème de (1) sont vérifiées]. On a donc, avec les notations de (1) :

$$H(X; [X_s; \mathfrak{A}]) = H(X_s; \mathfrak{A}), \qquad H(X; [A, B_s; \mathfrak{A}]) = H(A, B_s; \mathfrak{A}).$$

Le premier degré des algèbres bigraduées : $(X; [X_s; \mathfrak{A}])$ ou $(X; [A, B_s; \mathfrak{A}])$ détermine une filtration de $H(X_s; \mathfrak{A})$, ou de $H(A, B_s; \mathfrak{A})$: cette filtration peut être appelée filtration d'Alexander-Čech de la cohomologie singulière de X ou de (A, B). De plus :

Il existe une suite spectrale dont le terme E_2 est *l'algèbre de cohomologie d'Alexander-Čech de* X *relativement au faisceau* $H[X_s; \mathfrak{A}]$ *ou* $H[A, B_s; \mathfrak{A}]$, *dont la limite est* $GH(X_s; \mathfrak{A})$ *ou* $GH(A, B_s; \mathfrak{A})$.

Le faisceau $\mathcal{F} = H[X_s; \mathfrak{A}]$ peut être considéré comme « faisceau de connexion locale par arcs », à coefficients dans $\mathfrak{A}$, et la suite spectrale précédente reconstruit d'une certaine façon la cohomologie singulière de l'espace X au moyen de la cohomologie d'Alexander-Čech de X à coefficients dans $\mathcal{F}$.

En particulier, si X est HLC, $\mathcal{F}$ est localement de degré zéro et isomorphe à $\mathfrak{A}$, la filtration d'Alexander-Čech se réduit au degré, et la suite spectrale à l'isomorphisme de la cohomologie d'Alexander-Čech et de la cohomologie singulière.

2. Désignons maintenant par A, pour abréger, le complexe séparé $(X_s; \mathfrak{A})$ des cochaînes singulières à coefficients dans $\mathfrak{A}$ (localement constant ou de Steenrod), et par A(V) le complexe $(V_s; \mathfrak{A})$ où V est un ouvert quelconque de X. Soit φ une fonction numérique quelconque sur X : A, A(V) sont filtrés par φ(2). Si p est un nombre réel quelconque, le faisceau $[A^p/A^{p+}]$ des $A^p(V)/A^{p+}(V)$ est un faisceau stable (les hypothèses du premier théorème de (1) sont remplies). Son faisceau de cohomologie est le faisceau critique de φ pour la valeur p : A_p(2) et $L_p = H(A^p/A^{p+})$ est l'algèbre critique de φ pour la valeur p(3). On a donc

$$H(X; [A^p/A^{p+}]) = L_p.$$

Le premier degré de l'algèbre bigraduée $(X; [A^p/A^{p+}])$ détermine sur L_p la filtration d'Alexander-Čech (*cf.* § 1 ci-dessus), et *une suite spectrale dont le terme* E_2 *est l'algèbre de cohomologie d'Alexander-Čech de* X *à coefficients dans le faisceau critique pour la valeur* p : $E_2 = H(X; A_p)$ *et dont la limite est l'algèbre graduée associée à l'algèbre critique* L_p : $E_\infty = GL_p$ (filtrée par la filtration d'Alexander-Čech).

---

(2) R. Deheuvels, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1847.

(3) Dans la Note (2), les définitions sont données dans le cas où $\mathfrak{A}$ est constant et égal à Z.

Or le faisceau Λ_p a, par définition, pour support, l'ensemble des points critiques de φ pour la valeur p : $E_2 = H(X; \Lambda_p)$ est donc l'algèbre de cohomologie d'Alexander-Čech d'un voisinage arbitraire de l'ensemble critique pour la valeur p, à valeurs dans le faisceau Λ_p.

La suite spectrale précédente régit la distribution des points critiques de φ et contient les théorèmes établis par M. Morse dans le cas où l'ensemble critique est la réunion d'un nombre fini de parties possédant des voisinages disjoints [4].

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Délais d'attente des appels téléphoniques dans l'ordre inverse de leur arrivée.* Note de M. **Émile Vaulot**, présentée par M. Henri Villat.

Considérons un groupe de x lignes recevant ensemble en moyenne y appels pendant la durée moyenne d'une communication prise pour unité de temps.

Par hypothèse e^{-t} est la probabilité pour qu'une communication ait une durée supérieure à t.

On fait les hypothèses suivantes :

les appels se présentent au hasard et il est répondu immédiatement à tous les appels qui se produisent à un instant où il existe au moins une ligne libre,

les appels non servis immédiatement restent en attente jusqu'à ce qu'ils trouvent une ligne libre, on a $y < x$ et l'on pose $y/x = \alpha$.

Nous désignerons par Π_j (j entier $\geqq 0$) la probabilité d'occupation des x lignes avec j appels en attente.

Ces probabilités sont indépendantes de l'ordre dans lequel les appels sont traités. Elles ont pour valeurs :

$$\Pi_j = \alpha^j \frac{y^x}{x!\,\Delta},$$

où nous avons posé

$$\Delta = 1 + \frac{y}{1} + \frac{y^2}{2!} + \ldots + \frac{y^{x-1}}{(x-1)!} + \frac{y^x}{x!}\,\frac{x}{x-y}.$$

Supposons que les appels soient traités dans l'ordre inverse de leur arrivée, et désignons par $\mathcal{G}_n(t)$ la probabilité pour qu'un appel doive attendre encore pendant une durée supérieure à t sachant qu'à l'instant considéré n appels déjà produits doivent être servis avant lui.

On a

$$(1) \qquad \mathcal{G}_n(0) = 1 \quad \text{pour} \quad n = 0, 1, \ldots.$$

En comparant l'instant où la durée d'attente qui reste à courir est égale à t et l'instant suivant où cette durée sera égale à $t - dt$, on a pour $n > 0$ la relation :

$$(2) \qquad (x+y)\,\mathcal{G}_n + \mathcal{G}'_n = x\,\mathcal{G}_{n-1} + y\,\mathcal{G}_{n+1}.$$

---

(4) M. Morse, *Mémorial des Sciences Mathématiques*, 92.

Pour $n=0$, cette relation serait remplacée par la suivante

(3) $$(x+y)\mathcal{G}_0+\mathcal{G}'_0=y\mathcal{G}_1$$

On vérifie que les équations (1), (2), (3) ont pour solutions :

$$\mathcal{G}_n(t)=\frac{2}{\pi\alpha^{\frac{n}{2}}}e^{-(1+\alpha)t}\int_0^{\pi}\frac{\sin\varphi\sin(n+1)\varphi}{1-2\sqrt{\alpha}\cos\varphi+\alpha}e^{2\sqrt{\alpha}\,t\cos\varphi}\,d\varphi,$$

l'intégrale qui figure dans le second membre s'exprimant d'ailleurs au moyen des fonctions I de Bessel.

On en déduit plusieurs résultats :

Si les appels sont traités dans l'ordre inverse de leur arrivée, la probabilité pour qu'un appel non traité immédiatement attende pendant une durée supérieure à t a pour valeur $\mathcal{G}_0(t)$.

Supposons maintenant les appels traités dans un ordre arbitraire. La probabilité pour qu'une période d'encombrement ait une durée supérieure à t a également pour valeur $\mathcal{G}_0(t)$.

Considérons maintenant un appel en attente traité par postériorité. La probabilité conditionnelle pour que cet appel attende pendant une durée supérieure à t a pour valeur

$$\frac{2}{\pi}e^{-(1+\alpha)xt}\int_0^{\pi}\frac{\sin\varphi}{1-2\sqrt{\alpha}\cos\varphi+\alpha}(\sin\varphi+\sqrt{\alpha}\sin2\varphi+\alpha\sin3\varphi+\ldots)e^{2\sqrt{\alpha}\,xt\cos\varphi}\,d\varphi$$
$$=\frac{2}{\pi}e^{-(1+\alpha)xt}\int_0^{\pi}\frac{\sin^2\varphi}{(1-2\sqrt{\alpha}\cos\varphi+\alpha)^2}e^{2\sqrt{\alpha}\,xt\cos\varphi}\,d\varphi.$$

On a ainsi pour la proportion d'appels qui attendent pendant une durée supérieure à t une borne supérieure valable quelle que soit la loi suivant laquelle les appels sont servis.

Les probabilités trouvées ne dépendent que des deux paramètres α et xt.

ÉLASTICITÉ. — *Sur l'application de la méthode des réseaux électriques au calcul de la déformation des plaques élastiques.* Note (*) de M. **Jean Boscher**, présentée par M. Joseph Pérès.

Nous avons montré dans une précédente Note [1] que deux réseaux (I) et (S) permettent de satisfaire aux équations

(1) $$V''_{x^2}+V''_{y^2}=-\frac{\lambda}{m}U,$$

(2) $$V''_{x^2}+V''_{y^2}=-\frac{C}{p}V,$$

(*) Séance du 8 mars 1954.

[1] *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1093.

qui s'identifient aux équations de la déformation W d'une plaque homogène et d'épaisseur constante supportant une charge répartie $Q(x, y)$ (D étant la rigidité de flexion):

$$(1') \qquad \Delta \mathrm{M} = -\mathrm{Q},$$

$$(2') \qquad \Delta \mathrm{W} = -\frac{\mathrm{M}}{\mathrm{D}}$$

en posant

$$\frac{\mathrm{M}}{m} = \mathrm{C}\,\mathrm{Q} \quad \text{et} \quad \frac{\mathrm{C}}{p} = \frac{1}{\mathrm{D}}.$$

Dans la pratique il faut en outre transformer analogiquement les conditions aux limites des plaques. Les formes les plus usuelles sont : bord appuyé, bord encastré et bord libre. Je me limiterai ici aux cas des contours polygonaux qui sont d'un usage fréquent. Je signale toutefois, que dans le cas des plaques encastrées, les conditions aux limites : $\mathrm{W} = 0$ et $d\mathrm{W}/dn = 0$, s'appliquent à un contour quelconque. Afin de fixer les idées, j'étudierai le cas des plaques rectangulaires, l'extension aux contours polygonaux ne présentant aucune difficulté.

a. Plaques simplement appuyées. — Supposons par exemple que le côté $y = 0$ de la plaque soit simplement appuyé, les conditions sont alors :

$$(\mathrm{W})_{y=0} = 0 \qquad (\mathrm{W}''_{y^2} + \nu\, \mathrm{W}''_{x^2})_{y=0} = 0.$$

Or, au contour $\mathrm{W}''_{y^2} = 0$, ce qui entraîne $\mathrm{W}''_{x^2} = 0$ et par suite, $\Delta \mathrm{W}_{y=0} = 0$.

Il est alors possible d'effectuer successivement l'intégration de (1') et (2') et les expériences analogiques s'effectuent au moyen d'un *seul réseau*; les nœuds du contour $y = 0$ sont portés à un potentiel nul et chaque nœud intérieur est alimenté par l'intermédiaire d'une conductance A de faible valeur. Dans une première expérience, on détermine le champ de $\mathrm{M}(x, y)$ en prenant A proportionnel à $\mathrm{Q}(x, y)$; dans une seconde expérience, on détermine $\mathrm{W}(x, y)$ en prenant A proportionnel aux valeurs correspondantes de M trouvées précédemment.

b. Plaques encastrées. — On peut traiter ce problème directement : le contour du réseau (I) est alors porté au potentiel nul ($\mathrm{W} = 0$) et l'on règle les potentiels de contour du réseau (S) de façon à vérifier la seconde condition $d\mathrm{W}/dn = 0$ au contour du réseau (I). On peut encore résoudre ce problème par différence avec le cas de la plaque appuyée. En effet, w et w_1 étant les déformations respectives des plaques encastrée et appuyée soumises à des charges *identiques* $\mathrm{Q}(x, y)$, supposons que w_1 soit connu d'après l'expérience *a* ainsi que sa dérivée normale dw_1/dn au contour. On introduit la fonction $\mathrm{W} = w - w_1$, soumise au contour aux conditions $\mathrm{W} = 0$ et $d\mathrm{W}/dn = -dw_1/dn$ et telle que $\Delta\Delta \mathrm{W} = 0$. Le problème se trouve ainsi

ramené à la détermination d'une fonction biharmonique W selon la méthode utilisée dans l'étude des états élastiques plans [2].

c. Plaques à bords libres. — Supposons par exemple que le côté $x=0$ soit libre, les conditions sont alors :

$$(3)\qquad (\Delta W + (1-\nu) W''_{y^2})_{x=0} = 0.$$

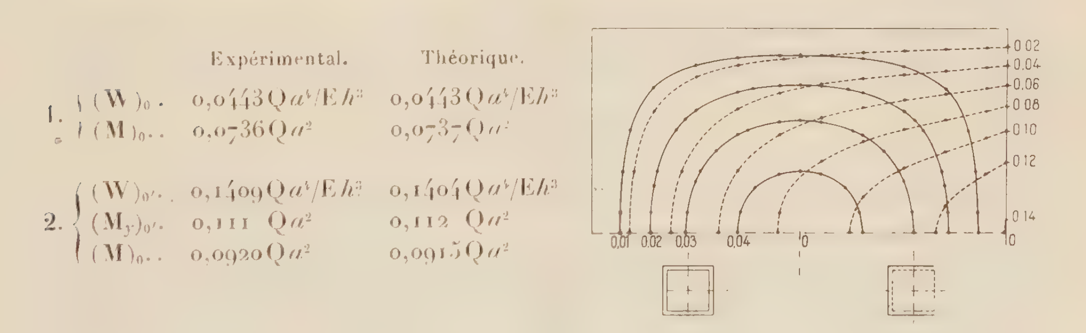
$$(4)\qquad \frac{\partial}{\partial x}[\Delta W + (1-\nu) W''_{y^2}]_{x=0} = 0.$$

Il est commode d'introduire $M = -D\Delta W$, d'où

$$(3')\qquad \frac{M}{D} + (1-\nu) W''_{y^2} = 0,$$

$$(4')\qquad \frac{\partial}{\partial x}\left|\frac{M}{D} - (1-\nu) W''_{y^2}\right| = 0.$$

Le problème peut se résoudre par approximations successives. On part de $[(\partial/\partial x)W''_{y^2}=0]$ qui d'après (4′) donne $(\partial M/\partial x = 0)$. Cette condition ne concernant que le réseau (S), on peut réaliser la détermination analogique en deux temps à l'aide d'un *seul réseau*. Dans une première expérience, A étant proportionnel à $Q(x, y)$, le côté $x=0$ n'est pas alimenté; on relève les valeurs de M sur le bord $x=0$ et l'on intègre (3′) afin d'obtenir la valeur de W correspondante. Dans une seconde expérience, A étant proportionnel aux valeurs de M préalablement trouvées, on impose sur le côté $x=0$ les valeurs de W précédemment déterminées. Les valeurs de W au voisinage du côté $x=0$ permettent d'obtenir à l'aide de (4′) une nouvelle valeur de $(\partial M/\partial x)_{x=0}$. Puis on recommence la série des opérations jusqu'à convergence.



		Expérimental.	Théorique.
1.	$(W)_0$	$0{,}0443\,Qa^4/Eh^3$	$0{,}0443\,Qa^4/Eh^3$
	$(M)_0$	$0{,}0736\,Qa^2$	$0{,}0737\,Qa^2$
2.	$(W)_{0'}$	$0{,}1409\,Qa^4/Eh^3$	$0{,}1404\,Qa^4/Eh^3$
	$(M_y)_{0'}$	$0{,}111\ Qa^2$	$0{,}112\ Qa^2$
	$(M)_0$	$0{,}0920\,Qa^2$	$0{,}0915\,Qa^2$

La précision de ces diverses méthodes a été éprouvée sur différents cas d'application. A titre indicatif, je donne l'exemple d'une plaque carrée de côté *a* soumise à une charge uniforme, qui est, soit simplement appuyée sur les quatre côtés, soit appuyée sur trois côtés et libre sur le quatrième. Les expé-

(2) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 44.

Les valeurs des températures mesurées sont en accord satisfaisant avec les valeurs théoriques calculées, l'écart restant compris entre 1 et 5 %.

Les possibilités d'utilisation de ce brûleur sont nombreuses : convenablement adapté, il peut permettre d'étudier les flammes et les conditions de vaporisation de divers combustibles liquides.

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Étude de l'élargissement de la raie rouge coronale dans les centres actifs.* Note de M. **Donald E. Billings**, Mme **Charlotte Pecker**, et M. **Walter O. Roberts**, présentée par M. André Danjon.

W. O. Roberts [1] et F. Dolder [2] examinant des spectres pris au coronographe de Climax avaient déjà remarqué un élargissement Doppler de la raie coronale λ 6374 dans certains cas exceptionnels, généralement associés avec des régions anormalement actives du Soleil caractérisées par des protubérances actives et une émission de la raie jaune λ 5694. Dans un travail fait sous les auspices de l'Office of Naval Research (U. S. A.) nous avons essayé de mesurer cet élargissement et d'en donner une interprétation.

1. Nous avons tracé les enregistrements des plaques coronales étudiées au microphotomètre du High Altitude Observatory. Le pouvoir de résolution de l'ensemble microphotomètre et coronographe a été déterminé en comparant la forme des raies du sodium tracées sur notre enregistrement, avec celles des mêmes raies calculées à partir de l'atlas d'Utrecht en utilisant des pouvoirs de résolution différents.

Les profils expérimentaux obtenus ont été comparés avec des profils théoriques calculés avec le même pouvoir de résolution que celui de la plaque étudiée (T variant de 10^6 à 2.10^7 degrés).

2. Nous avons d'abord tracé un profil non perturbé de la raie en choisissant une plaque où le Soleil présentait très peu d'activité. Ce profil a été obtenu en faisant la moyenne de cinq tracés successifs de la raie en dehors des centres actifs.

La demi largeur expérimentale obtenue correspondait à une largeur réelle de 0,92 A $\pm$ 0,05 (compte tenu du pouvoir de résolution). Cette valeur est en accord avec les dernières mesures de Lyot et A. Dollfus [3] plus précises que les nôtres.

Le profil ayant une forme très régulière de profil thermique, la tempéra-

(1) *Ap. J.*, 115, 1952, p. 488.

(2) *H. A. O. Technical Report* « *Solar Activity and the Yellow Coronal Line* 5 694 A », 10 november 1952.

(3) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 996.

ture T de la région où se forme la raie sera donnée par

$$b = \frac{2\lambda}{c}\sqrt{\frac{2kT}{\mu m_0}\log_e 2} = 7,16.10^{-7}\lambda\sqrt{\frac{T}{\mu}}$$

où b est la demi-largeur de la raie, et μ le poids atomique de l'élément responsable.

La température T déduite de la demi-largeur de la raie rouge pour le soleil calme est environ $2,3.10^6$ degrés.

3. Nous avons ensuite étudié plusieurs plaques présentant une forte activité solaire. Les résultats sont portés dans le tableau ci-dessous.

Dans les deuxième et troisième colonnes nous avons porté les températures obtenues en comparant profil expérimental et profils théoriques dans la région calme (T_q) puis dans la région active. Lorsque les deux ailes de la raie n'étaient pas rigoureusement symétriques, nous avons pris la moyenne des températures obtenues car la faible intensité de la raie rouge, l'importance du grain, rendent difficile et hasardeuse l'interprétation d'une asymétrie dans le tracé de la raie.

La quatrième colonne donne l'excès de température de la région active par rapport à la région calme, supposée toujours à $2,3.10^6$ degrés.

Dans les cinquième et sixième colonnes nous avons porté les vitesses V et ξ correspondant à T_a et à $T_a - T_q$. La vitesse additionnelle pouvant être due soit à l'agitation thermique, soit à des mouvements de matière de petite ou de grande échelle. Nous en discuterons en détail dans un article plus important.

	Température apparente moyenne.				
Date.	Région calme T_q.	Région active T_a.	Différence $T_a - T_q$.	V_{active} (km/s).	ξ (km/s).
14 juin 1947	$2,3.10^6$			26	–
	–	$1,5.10^7$	$1,27.10^7$	67	61
31 décembre 1947	–	$5,5.10^6$	$3,2.10^6$	40	31
3 décembre 1948	$2,3.10^6$	–	–	26	–
	–	$3,25.10^6$	$0,95.10^6$	31	17
	–	$4,75.10^6$	$2,45.10^6$	37	27
24 juillet 1949	–	$6,25.10^6$	$3,95.10^6$	43	34
	–	$6,50.10^6$	$4,2.10^6$	44	35
7 novembre 1949	$2,3.10^6$	–	–	26	–
	–	$7,0.10^6$	$4,7.10^6$	45	37
19 novembre 1949	–	$5,5.10^6$	$3,2.10^6$	40	31
2 février 1950	–	$6,0.10^6$	$3,7.10^6$	42	33
	–	$5,0.10^6$	$2,7.10^6$	38	28
	–	–	–	–	–
	–	$6,0.10^6$	$3,7.10^6$	42	33
	–	$4,0.10^6$	$1,7.10^6$	34	22
25 juin 1951	$2,1.10^6$	–	–	25	–

Les différentes valeurs données pour les régions actives le 3 décembre 1948 et le 24 juillet 1949 correspondent à deux spectres différents de la même région. Le 2 février 1950, les quatre valeurs correspondent à deux plaques et à différentes distances du centre actif au bord du Soleil.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Théorie relativiste covariante de la particule liée.* Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Application de nos récentes définitions ([1]) d'orthogonalité, normalisation, etc., au moyen d'intégrales quadruples.

1. Pour une particule liée à un 4-potentiel invariant par translation du genre temps x_4, la solution générale classique est de la forme

$$\text{(1)}\qquad \frac{i}{c}\sqrt{2\pi}\,\psi(x)=\int dk_4\,\rho(k_4)\,\psi(\vec{x},k_4)\,e^{ik_4x_4},\qquad \vec{x}=x_\alpha\qquad(\alpha=1,2,3).$$

Contrairement à sa première apparence, cette formule est covariante relativiste; introduisant en effet la transformation de Fourier

$$\text{(2)}\qquad (2\pi)^{\frac{3}{2}}\psi(\vec{x},k_4)=\iiint_{k_4\,k_4^0}[d^3\vec{k}]\,e^{i\vec{k}\vec{x}}\,\eta(\vec{k},k_4),\qquad \iiint[d^3\vec{x}]\,\psi_p^+\psi_p=\iiint[d^3\vec{k}]\,\eta_p^+\eta_p$$

(*l'indice p de spin répété s'entendra toujours sans sommation*) et posant

$$\text{(3)}\qquad \zeta(k)=\rho(k_4)\,\eta(\vec{k},k_4),\qquad \frac{i}{c}\,\delta\tau=[d^4k],\qquad k=k_\lambda\qquad(\lambda=1,2,3,4),$$

(1) devient

$$\text{(4)}\qquad 4\pi^2\psi(x)=\iiiint e^{ik_\lambda x^\lambda}\,\zeta(k)\,\delta\tau.$$

Posant (4) *a priori*, Maurice Lévy ([2]) a donné un raisonnement réciproque du précédent, montrant clairement comment une invariance de translation du 4-potentiel imposé permet de ramener l'intégration de l'équation d'onde à un problème aux fonctions et valeurs propres posé dans la variété tridimensionnelle orthogonale.

2. *La formule* (4) *est dénuée de sens si elle n'est pas validée en norme* L_2. Postulons donc une valeur finie (non invariante relativiste) pour chacune des expressions réelles

$$\text{(5)}\qquad \iiiint \zeta_p^+\zeta_p\,\delta\tau=\iiiint \psi_p^+\psi_p\,\delta\omega=V_{(p)},\qquad ic\,\delta\omega=[d^4x];$$

(*) Séance du 8 mars 1954.

([1]) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 50 et 211.

([2]) *Proc. Roy. Soc.*, **204** A, 1950, p. 149.

(4) s'inverse alors suivant

$$4\pi^2\zeta(k) = \iiiint e^{-ik_\lambda x^\lambda}\psi(x)\,\delta\omega. \tag{6}$$

Supposant essentiellement hermitienne et diagonale la matrice β *telle que* $\bar\psi = \psi^+\beta$, les valeurs finies (5) entraînent une valeur finie pour la *norme invariante relativiste*

$$\iiiint \bar\zeta\zeta\,\delta\tau = \iiiint \bar\psi\psi\,\delta\omega. \tag{7}$$

3. Une sorte de « renormalisation » *a posteriori* va maintenant être imposée par la Physique. Dans tout problème où le bilan total d'émission-absorption de particules dans l'espace-temps est nul, $\mathcal{E}$ désignant une hypersurface quelconque du genre espace d'élément $[d^3x]^\lambda$, n le nombre d'occupation de la solution ψ, on a la condition de normalisation conservative

$$ic\iiint_{\mathcal{E}} \bar\psi\alpha_\lambda\psi\,\delta u^\lambda = n, \qquad ic\,\delta u^\lambda = [d^3x]^\lambda; \tag{8}$$

elle n'est compatible qu'avec une valeur infiniment grande de (7), ce qui exige qu'un coefficient infiniment petit soit incorporé à la double norme (7) ([1]). Contrairement à (7_2), (8) n'a pas de transformée de Fourier covariante.

4. *Les fonctions propres de l'énergie totale* $W = chk_4/2\pi i$, *orthogonales et complètes au sens classique, le sont aussi en notre nouveau sens 4-dimensionnel* ([1]) *lié à la norme* (7). C'est évident pour deux valeurs W différentes. Soit donc $W = W_0$ une valeur propre multiple du spectre ponctuel : β étant diagonale, deux composantes ψ_p distinctes d'un ψ lié à W sont orthogonales au nouveau sens dans l'espace discret p. A chaque système de valeurs W, p correspond une multiplicité de $\psi(x)$, dont deux seront orthogonales au nouveau sens suivant (9_1) qui, β étant diagonale, équivaut à la définition classique (9_2)

$$\iiiint_{W_0-\varepsilon}^{W_0+\varepsilon} \bar\zeta_{1,W,p}\zeta_{2,W,p}\,\delta\tau = 0, \qquad \iiint_{W=W_0} \zeta^+_{1,W,p}\zeta_{2,W,p}\left[d^3\vec{k}\right] = 0. \tag{9}$$

Dans la théorie de l'atome hydrogénoïde, les ψ_1 et ψ_2 qu'on vient de considérer diffèrent par leurs facteurs $Y_l^m(\theta, \varphi)$ et deux tels Y sont effectivement orthogonaux.

5. Lorsque le système de base, au nouveau sens 4-dimensionnel ([1]), est formé par les fonctions propres de l'énergie totale, les intégrales (4) et (7_1) ne sont étendues qu'à une bande ΔW, ou qu'à une lame infiniment mince W, d'énergie. Il est *a priori* certain que *la figure de ces bandes et lames est symétrique par rapport à l'origine des k*, car, physiquement, *l'électron lié équivaut à un positon à énergie cinétique négative*. La formule du spectre est donc *a priori* indépendante du signe de l'énergie totale; on sait qu'il en est bien ainsi ([3]).

([3]) L. DE BROGLIE, *L'électron magnétique*, Paris, 1934, équat. (37) et (38), p. 244.

6. Plus généralement, dans le cas où le 4-potentiel imposé est quelconque, on devra supposer que le pavage en cellules du 4-espace k est symétrique par rapport à l'origine. Dans la théorie sans évolution au sens de L. de Broglie (4), le bilan total d'émission-absorption est nul, c'est-à-dire que les nombres d'occupation 4-dimensionnelle (1) des précédentes cellules sont nuls (dans un cas à peine plus général, ils seront les mêmes pour deux cellules symétriques). La théorie ne dissocie donc pas l'absence proprement dite d'émission-absorption, l'émission suivie d'absorption d'une particule « virtuelle » (ou, un peu plus généralement, l'émission-absorption par paires particule-antiparticule sur le même ψ); ceci n'est pas un paradoxe, car la notion même de *champ imposé* exclut la considération de la réaction d'impulsion-énergie du champ ψ sur ce 4-potentiel.

THERMODYNAMIQUE. — *Théorie de la condensation, équilibre des vapeurs en présence de gouttes.* Note de M. **Yves Rocard**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les tentatives modernes de théories de la condensation, soit qu'elles ignorent la phase liquide [J. E. Mayer (1)], soit qu'elles en tiennent compte [Lee et Yang (2)], prétendent toutes prévoir à toute température T donnée inférieure à la température critique T_c un point anguleux de l'isotherme d'Andrews $P = f(\rho)$ suivi d'un palier de liquéfaction. Ces théories n'offrent donc aucun moyen de prévoir la *sursaturation*, qui est pourtant la règle. En effet, si H est la tension superficielle, au centre d'une goutte de rayon R_0 règne la pression P_1 qui diffère de la pression P_2 de la vapeur (densité ρ_2) de la quantité $P_1 - P_2 = 2H/R_0$. De plus la thermodynamique montre en première approximation qu'en présence de cette goutte la pression d'équilibre de la vapeur P_2 diffère de la pression normale P de vapeur saturante de la quantité $P_2 - P = (2H/R_0)(\rho_2/\rho_1)$, si ρ_1 est la densité du liquide. Donc la pression de « discontinuité » P_2 est fonction de T et de R, ce que les théories modernes citées ne prévoient pas.

Au contraire, une théorie parfaitement continue et entièrement conforme aux principes de la théorie cinétique des gaz et de la mécanique statistique permet de calculer tous ces éléments, ρ_2 et ρ_1, ainsi que $P_2 - P$ et $P_1 - P_2$, et d'obtenir des expressions rigoureuses plus puissantes que celles de la thermodynamique, laquelle suppose $\rho_2 \ll \rho_1$, la vapeur étant un gaz parfait et le liquide étant compressible et indilatable. Cette théorie, qui s'inspire des

---

(4) *Loc. cit.*, p. 301-307.

(1) Mayer and Mayer, *Statistical Mechanics*, 1940.

(2) *Physical Review*, 87, 1952, p. 404 et 410.

principes que nous avons déjà donnés (³) pour expliquer la tension superficielle, sera développée dans un autre recueil. Elle permet d'obtenir les résultats suivants :

Soit ρ_v la densité normale de la vapeur saturante à T. Donnons-nous ρ_2 un peu supérieur à ρ_v, la densité ρ_1 du liquide au centre d'une goutte qui serait en équilibre avec cette vapeur ρ_2, avec un rayon R_0 à trouver, est donnée par la relation *rigoureuse*

$$P(T, \rho_1) - P(T, \rho_2) = \rho_1 \int_{\rho_2}^{\rho_1} \frac{P(T, \rho) - P(T, \rho_2)}{\rho^2}\, d\rho.$$

Si on prend $\rho_2 = \rho_v$ on trouve pour ρ_1 la densité du « liquide » usuel, on a $P(T, \rho_1) = P(T, \rho_2)$ et l'intégrale du second membre est nulle (⁴), démonstration purement mécanique du théorème connu

$$\oint P\, dv = 0.$$

On peut ensuite écrire l'équation différentielle suivante fixant complètement la variation de densité à partir du centre de la goutte

$$\frac{\alpha\sigma^2\lambda}{5M^2}\left[\frac{d^2\rho}{dR^2} + \frac{1}{R}\frac{d\rho}{dR}\right] = \int_{\rho_2}^{\rho} \frac{P(T, \rho) - P(T, \rho_2)}{\rho^2}\, d\rho + \frac{P(T, \rho) - P(T, \rho_2)}{\rho}$$

α, constante de pression interne de Van der Waals, σ diamètre d'une molécule, M masse moléculaire, λ constante numérique ne dépendant que de la loi d'attraction moléculaire et valant sensiblement 3 pour la loi de London. Cette équation, qui est également rigoureuse une fois λ correctement défini, intégrée avec $\rho = \rho_2$ pour $R\infty$ et $d\rho/dR = 0$ pour $R = 0$ définit absolument tout, et notamment ρ_1 pour $R = 0$, centre de la goutte.

Si cependant on convient de parler d'un rayon R_0 de la goutte, défini par $P_1 - P_2 = P(\rho_1) - P(\rho_2) = 2H/R_0$, avec H calculé comme en référence (³), alors on peut établir une relation utile entre ρ_2 et R_0, qui définit la grosseur de la goutte en équilibre avec la vapeur de densité $\rho_2 > \rho_v$.

1° Pour $\rho_1 \gg \rho_2$ et une vapeur se comportant comme un gaz parfait on retrouve en première approximation la loi de Lord Kelvin

$$P_2 - P_v = \frac{2H}{R_0} \cdot \frac{\rho_2}{\rho_1}.$$

2° Si on admet l'équation de Van der Waals $P = \mathcal{R}T/(v - b) - a/v^2$ on

(³) Y. Rocard, *Thermodynamique*, 1952, p. 353-367.

(⁴) Les intégrales de ce type sont à prendre le long de l'isotherme théorique prévu par l'équation d'état, par exemple genre Van der Waals.

6. Plus généralement, dans le cas où le 4-potentiel imposé est quelconque, on devra supposer que le pavage en cellules du 4-espace *k* est symétrique par rapport à l'origine. Dans la théorie sans évolution au sens de L. de Broglie ([4]), le bilan total d'émission-absorption est nul, c'est-à-dire que les nombres d'occupation 4-dimensionnelle ([1]) des précédentes cellules sont nuls (dans un cas à peine plus général, ils seront les mêmes pour deux cellules symétriques). La théorie ne dissocie donc pas l'absence proprement dite d'émission-absorption, l'émission suivie d'absorption d'une particule « virtuelle » (ou, un peu plus généralement, l'émission-absorption par paires particule-antiparticule sur le même ψ); ceci n'est pas un paradoxe, car la notion même de *champ imposé* exclut la considération de la réaction d'impulsion-énergie du champ ψ sur ce 4-potentiel.

THERMODYNAMIQUE. — *Théorie de la condensation, équilibre des vapeurs en présence de gouttes.* Note de M. **Yves Rocard**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les tentatives modernes de théories de la condensation, soit qu'elles ignorent la phase liquide [J. E. Mayer ([1])], soit qu'elles en tiennent compte [Lee et Yang ([2])], prétendent toutes prévoir à toute température T donnée inférieure à la température critique T_c un point anguleux de l'isotherme d'Andrews $P = f(\rho)$ suivi d'un palier de liquéfaction. Ces théories n'offrent donc aucun moyen de prévoir la *sursaturation*, qui est pourtant la règle. En effet, si H est la tension superficielle, au centre d'une goutte de rayon R_0 règne la pression P_1 qui diffère de la pression P_2 de la vapeur (densité ρ_2) de la quantité $P_1 - P_2 = 2H/R_0$. De plus la thermodynamique montre en première approximation qu'en présence de cette goutte la pression d'équilibre de la vapeur P_2 diffère de la pression normale P de vapeur saturante de la quantité $P_2 - P = (2H/R_0)(\rho_2/\rho_1)$, si ρ_1 est la densité du liquide. Donc la pression de « discontinuité » P_2 est fonction de T et de R, ce que les théories modernes citées ne prévoient pas.

Au contraire, une théorie parfaitement continue et entièrement conforme aux principes de la théorie cinétique des gaz et de la mécanique statistique permet de calculer tous ces éléments, ρ_2 et ρ_1, ainsi que $P_2 - P$ et $P_1 - P_2$, et d'obtenir des expressions rigoureuses plus puissantes que celles de la thermodynamique, laquelle suppose $\rho_2 \ll \rho_1$, la vapeur étant un gaz parfait et le liquide étant compressible et indilatable. Cette théorie, qui s'inspire des

([4]) *Loc. cit.*, p. 301-307.

([1]) Mayer and Mayer, *Statistical Mechanics*, 1940.

([2]) *Physical Review*, 87, 1952, p. 404 et 410.

principes que nous avons déjà donnés [3] pour expliquer la tension superficielle, sera développée dans un autre recueil. Elle permet d'obtenir les résultats suivants :

Soit ρ_v la densité normale de la vapeur saturante à T. Donnons-nous ρ_2 un peu supérieur à ρ_v, la densité ρ_1 du liquide au centre d'une goutte qui serait en équilibre avec cette vapeur ρ_2, avec un rayon R_0 à trouver, est donnée par la relation *rigoureuse*

$$P(T, \rho_1) - P(T, \rho_2) = \rho_1 \int_{\rho_2}^{\rho_1} \frac{P(T, \rho) - P(T, \rho_2)}{\rho^2} d\rho.$$

Si on prend $\rho_2 = \rho_v$ on trouve pour ρ_1 la densité du « liquide » usuel, on a $P(T, \rho_1) = P(T, \rho_2)$ et l'intégrale du second membre est nulle [4], démonstration purement mécanique du théorème connu

$$\oint P\, dv = 0.$$

On peut ensuite écrire l'équation différentielle suivante fixant complètement la variation de densité à partir du centre de la goutte

$$\frac{\alpha\sigma^2\lambda}{5M^2}\left[\frac{d^2\rho}{dR^2} + \frac{1}{R}\frac{d\rho}{dR}\right] = \int_{\rho_2}^{\rho} \frac{P(T, \rho) - P(T, \rho_2)}{\rho^2} d\rho + \frac{P(T, \rho) - P(T, \rho_2)}{\rho}$$

α, constante de pression interne de Van der Waals, σ diamètre d'une molécule, M masse moléculaire, λ constante numérique ne dépendant que de la loi d'attraction moléculaire et valant sensiblement 3 pour la loi de London. Cette équation, qui est également rigoureuse une fois λ correctement défini, intégrée avec $\rho = \rho_2$ pour $R\infty$ et $d\rho/dR = 0$ pour $R = 0$ définit absolument tout, et notamment ρ_1 pour $R = 0$, centre de la goutte.

Si cependant on convient de parler d'un rayon R_0 de la goutte, défini par $P_1 - P_2 = P(\rho_1) - P(\rho_2) = 2H/R_0$, avec H calculé comme en référence [3], alors on peut établir une relation utile entre ρ_2 et R_0, qui définit la grosseur de la goutte en équilibre avec la vapeur de densité $\rho_2 > \rho_v$.

1° Pour $\rho_1 \gg \rho_2$ et une vapeur se comportant comme un gaz parfait on retrouve en première approximation la loi de Lord Kelvin

$$P_2 - P = \frac{2H}{R_0} \cdot \frac{\rho_2}{\rho_1}.$$

2° Si on admet l'équation de Van der Waals $P = \mathcal{R}T/(v-b) - a/v^2$ on

---

(3) Y. Rocard, *Thermodynamique*, 1952, p. 353-367.

(4) Les intégrales de ce type sont à prendre le long de l'isotherme théorique prévu par l'équation d'état, par exemple genre Van der Waals.

trouve une seconde approximation

$$P_2 - P = \frac{\frac{2H}{R} \cdot \frac{M}{\rho_1}}{\frac{\mathcal{R}T}{P} - \frac{2a}{\mathcal{R}T} + b}.$$

3° On aboutit à des calculs explicites près du point critique. A la température T voisine T_c, une goutte de rayon R_0 appelle une pression de vapeur P_2 et une surpression P_1 du liquide telles que

$$\frac{P_2 - P}{P_c} = \sqrt{\frac{32}{15}} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \frac{\sigma}{R_0}, \qquad \frac{P_1 - P}{P_c} = 2\sqrt{\frac{32}{15}} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sigma}{R_0}.$$

On voit que dans ce cas $P_1 - P_2$ est bien inférieur à $P_2 - P$. De plus ces valeurs sont spécialement petites du fait que la tension superficielle s'annule comme $(T_c - T)^{3/2}$ au point critique. Ces résultats sont tout à fait inaccessibles à la thermodynamique classique. Le coefficient numérique $\sqrt{32/15}$ varierait quelque peu avec une autre équation d'état que celle de Van der Waals.

Au point de vue des ordres de grandeur, on notera que les gros ions $R_0 = 0{,}6 . 10^{-5}$ cm, conduisent dans le cas de la vapeur d'eau loin du point critique, à $P_2 - P = 0{,}02\,P$ tandis que la sursaturation pouvant atteindre 8P dans les chambres de Wilson bien nettoyées de leurs poussières correspond bien à un R_0 peu supérieur au diamètre d'une molécule.

ÉLECTRICITÉ. — *Remarques sur la comparaison entre l'étude d'un contact imparfait et les résultats expérimentaux relatifs aux couches métalliques minces.* Note (*) de M. **Nicolas Nifontoff**, présentée par M. Eugène Darmois.

Partant de résultats antérieurs, l'auteur étudie la possibilité d'assimiler une lame métallique granulaire à un groupement de contacts imparfaits et tente un essai de discussion basé sur les ordres de grandeur des résistances obtenues.

1. *Introduction.* — Dans une Note antérieure ([1]) dont j'utilise les notations, j'ai étudié, avec M. M. Perrot, pour un contact imparfait unique entre deux surfaces métalliques, les caractéristiques (Γ) : $\log R = f(\log I)$. Elles sont identiques entre elles, à une translation près, pour l'effet thermoélectronique ou l'effet tunnel, et quels que soient l (distance interélectrode) et χ (travail d'extraction). Les courbes expérimentales relatives aux lames granulaires ont une forme analogue ([2]); mais, la pente a, en chaque point de la branche la

(*) Séance du 8 mars 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 228.

([2]) M. Perrot et J.-P. David, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1641.

plus inclinée (C), est plus petite (en valeur absolue) et varie peu aux grandes intensités. Or, une couche métallique granulaire est assimilable à un groupement de contacts imparfaits. Pour une certaine association arbitraire de contacts en série, conduisant, les uns par effet tunnel (contacts C_E), les autres par effet thermoélectronique (contacts C_T), on a obtenu [1] une courbe qui ressemble aux courbes expérimentales. Je vais préciser davantage la comparaison entre un contact unique et une lame mince.

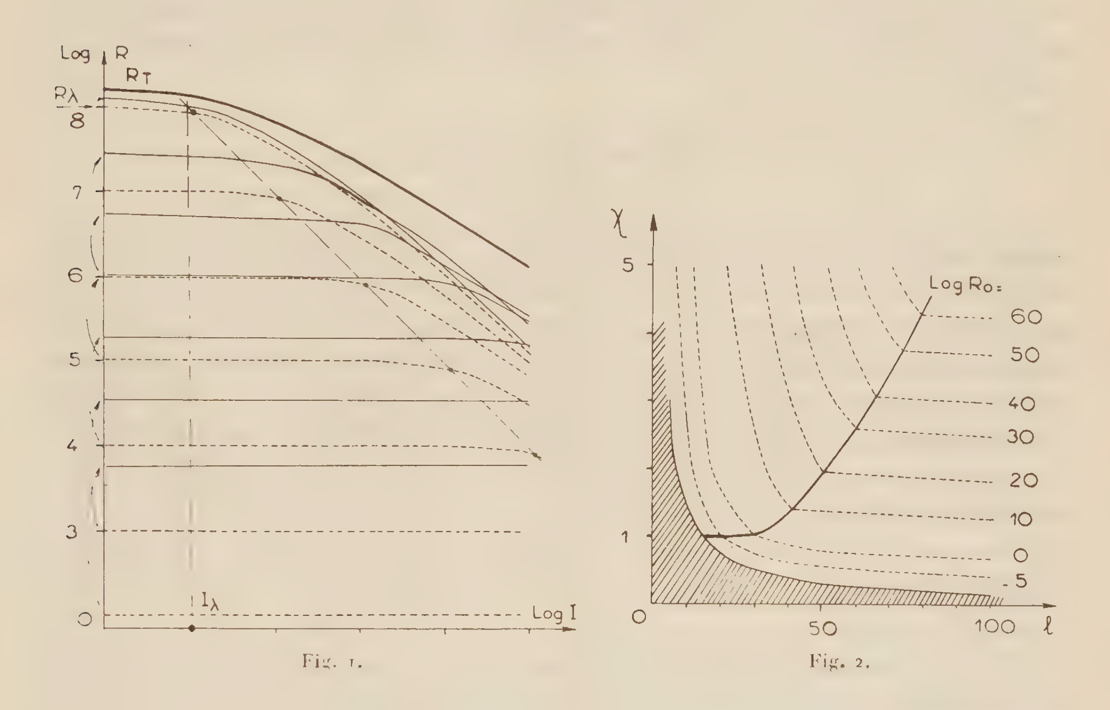


Fig. 1. Fig. 2.

2. Prenons un grand nombre de contacts (tous C_E ou tous C_T) en série (le long d'une ligne de courant). Je supposerai que l et χ varient d'un contact à l'autre autour de valeurs l_m et χ_m suivant une loi de Gauss. Pour les C_E, $\log R_0$, surtout fonction de l, varie linéairement avec l ; de même, pour les C_T, $\log R_0$ dépend surtout de χ et varie linéairement avec lui ; $\log R_0$ est aussi gaussien. Il y aura tout de même un contact de résistance R_λ supérieure à toutes les autres (*fig.* 1). Si I_λ est l'intensité au début du domaine (C) de la courbe $\log R_\lambda$, la résistance totale R_T sera pratiquement indépendante de I pour $I < I_\lambda$ [branche (D)]. Pour $I > I_\lambda$, on a une branche de la courbe $\log R_T$ du type (C), à pente inférieure (en valeur absolue) à celle d'une courbe (Γ) et variant peu pour des I grands. $|a|$ décroît avec l'écart type σ de la loi de Gauss et, pour des σ convenables, peut égaler les valeurs expérimentales. Sur la figure 1, les contacts correspondent à des résistances telles que $\log R_0 = 8, 7, 6, \ldots$; les courbes (Γ), pour chacun d'eux, sont en pointillés. Les courbes en trait fin donnent $\log n + \log R$ (n, nombre de contacts de résistance R, supposé

gaussien), et la courbe en trait gros donne la résistance totale R_T de l'ensemble. J'ai pris $\sigma(\log R_0) = 4,6$, soit, pour l'effet tunnel, $\sigma(l) \approx 6$ Å ($\chi = 3$ eV) ou $\sigma(l) \approx 11$ Å ($\chi = 0,5$ eV), ou, pour l'effet thermoélectronique, $\sigma(\chi) \approx 0,3$ eV (quelque soit l). Pour un groupement en parallèle la courbe résultante a la même pente que (Γ).

3. La figure 2 donne R_0 en fonction de l et χ. Dans la région hachurée, la hauteur effective ξ_0 de la barrière au-dessus du niveau de Fermi est négative et les calculs antérieurs ([3]) ne s'appliquent plus. Pour avoir R_0 pour ξ_0 petit, j'ai généralisé la formule de l'effet thermoélectronique établie habituellement pour $\xi_0 \gg kT$. J'ai obtenu :

$$R_0 = \frac{k}{AT^2} \frac{1}{\operatorname{Log}\left(1 + e^{-\frac{\xi_0}{kT}}\right)}.$$

Comparons ces valeurs de R_0 avec les résultats expérimentaux. On doit déduire de ces derniers une grandeur correspondant à la densité de courant (par centimètre carré de section droite) dans un contact imparfait. Admettons que, dans la lame, le passage du courant utilise environ le 1/100e de la surface de section droite. La figure 1 montre que, pour I petit, R_T est voisin de R_λ dans chaque groupement en série. Partons d'une résistivité superficielle de la lame de $10^9\,\Omega/\text{cm}^2$. On sera conduit à envisager une résistance de contact par unité de section droite de l'ordre de $0,1\,\Omega$. La figure 2 montre qu'on n'a $R_0 = 0,1\,\Omega$ que si : *a.* l très petit (10 à 30 Å); on a de l'effet tunnel; *b.* χ très petit, l quelconque ($\chi \approx 0,6$ eV pour $T = 300°$K, $\chi < 0,1$ eV, à basse température); on a de l'effet thermoélectronique.

MM. N. Mostovetch et B. Vodar ([4]) ont obtenu pour les lames minces la loi expérimentale : $R = AT^{-n} \exp(\varphi/kT)$, qu'ils rapprochent de celle d'une conductibilité de semi-conducteurs ou d'une émission thermoélectronique. Un calcul sommaire relatif à ce dernier effet les a conduits aussi à un travail d'extraction très faible. Cela pourrait être dû à des contaminations superficielles. Pour des lames plus épaisses ils ont trouvé des lois $R = f(T)$ paraissant compatibles avec l'effet tunnel. Notons que le rôle d'un tapis microcristallin, existant entre les grains, et celui du support lui-même, ne sont pas à négliger. J'espère que le travail que je résume facilitera l'interprétation des résultats expérimentaux.

([3]) N. Nifontoff, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2486 et **237**, 1953, p. 24.

([4]) *Semi-conducting materials*, p. 260, H. K. Henisch (London 1951), Mostovetch, *Ann. Phys.*, 8, 1953, p. 61.

MAGNÉTISME. — *Sur la variation de perméabilité des fers et aciers en fonction des contraintes mécaniques.* Note de M. **Jean Creusot**, présentée par M. Pierre Chevenard.

On étudie les variations de l'induction B d'éprouvettes de fers et aciers soumises à un champ magnétisant constant H, et à une tension mécanique variable T. Suivant les conditions dans lesquelles on opère, les courbes $B = f(T)$ présentent ou non des paliers dont les extrémités correspondent à des valeurs T_1 et T_2 caractéristiques de l'échantillon.

On sait que l'induction B ou l'intensité d'aimantation I d'un corps ferromagnétique varie lorsque, toutes choses égales par ailleurs, les contraintes mécaniques auxquelles est soumis ce corps varient.

On sait également que les études de ce phénomène par des expérimentateurs différents sur des éprouvettes d'aciers et fers doux ont conduit à des résultats apparemment contradictoires.

En particulier, A. Langevin, Le Boiteux et M. R. Reimbert (1) ont mesuré avec un pont différentiel à montage entièrement symétrique, les variations du coefficient L de self-induction d'un bobinage ayant pour noyau une éprouvette de métal soumise à une traction T. Ils ont trouvé que, dans les conditions où ils opéraient, la courbe représentant ces variations en fonction de T comprenait en général un palier. L demeure constant pour $T_1 \leq T \leq T_2$, les valeurs T_1 et T_2 étant des caractéristiques de l'éprouvette.

Par contre, M. Vidal et Lanusse (2) utilisant un perméamètre Iliovici confirment les observations d'autres expérimentateurs. En mesurant l'induction d'éprouvettes analogues soumises à un champ magnétique constant, ils n'ont jamais trouvé ce phénomène caractéristique. Cependant Dektjar (3) a observé des points singuliers sur les courbes qu'il obtenait en commutant un champ statique lorsque ce champ avait une valeur suffisamment élevée. Il a également trouvé, en utilisant des courants alternatifs, des résultats analogues à ceux de A. Langevin, Le Boiteux et Reimbert. Nous avons pensé que la méthode d'équilibre de stabilité maximum [courbes anhystérétiques de W. Steinhaus et E. Gumlich (4)] décrite dans une Note précédente (5) permettrait de préciser cette question.

Nous avons mesuré l'induction B d'éprouvettes soumises à un champ magnétique constant H_s et à une tension mécanique T.

(1) Brevet français n° 924 100 du 26 février 1946.

(2) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 902.

(3) *J. Phys. techn. U. R. S. S.*, 17, 1947, p. 1111.

(4) *Verh. de D. Physik. Ges.*, 17 S, 1915, p. 369.

(5) J. Creusot et A. Langevin, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1499.

Les éprouvettes cylindriques avaient 6 mm de diamètre et 27 cm de longueur. L'induction était mesurée à ± 100 gauss près en valeur relative à l'aide d'un perméamètre Köpsel Siemens et les efforts à ± 1 kg près grâce à un anneau dynamométrique. Afin de réduire les fuites du circuit magnétique, les tensions mécaniques étaient transmises par des barres de duraluminium et l'ensemble était monté, non sur un bâti de fonte, mais sur un madrier de bois.

Dans une première série d'essais, après avoir donné au champ magnétique la valeur H_s, et à la tension mécanique la valeur T, nous avons superposé à H_s un champ alternatif H_a dont l'amplitude tendait vers zéro, de façon continue, à partir d'une valeur suffisamment élevée. L'induction B mesurée après l'annulation de H_a avait une valeur fonction de H_s et de T, et indépendante des conditions dans lesquelles le champ et la tension avaient atteint ces valeurs.

D'une façon générale, pour des champs restant inférieurs à une centaine de gauss, l'induction B était une fonction croissante de la tension lorsque cette dernière variait de zéro à une valeur T_1, caractéristique de l'éprouvette.

Dans les mêmes conditions, lorsque T croît au delà de T_1 sans dépasser une seconde valeur caractéristique T_2 l'induction correspondant à une valeur H_a déterminée reste constante dans la limite de la précision de nos mesures. La courbe $B = f(T)$ présente un point singulier suivi pratiquement d'un palier.

En utilisant les mêmes éprouvettes nous avons étudié les variations de $B = f(T)$ sans nous placer dans l'état d'équilibre le plus stable. Nous avons retrouvé les résultats généraux indiqués par les expérimentateurs déjà cités ([2]) et ([3]).

En soumettant les mêmes éprouvettes à des vibrations mécaniques de 50 périodes/seconde, nous avons constaté que les courbes $B = f(H)$ se rapprochent des courbes d'équilibre d'autant plus que les vibrations sont plus intenses.

Nous avons par ailleurs mesuré la self-induction à 50 périodes/seconde d'un bobinage utilisant les éprouvettes précédentes comme noyau. Dans un large domaine d'amplitude, L(T) est une fonction pratiquement biunivoque et la courbe présente des points anguleux ce qui confirme les résultats de A. Langevin, Le Boiteux et M. Reimbert. Par contre, lorsque l'amplitude du champ décroît, L dépend du mode d'établissement de la tension T et de l'état magnétique antérieur du métal.

Les résultats apparemment contradictoires obtenus par les auteurs précités peuvent donc s'interpréter de la façon suivante : à l'état que nous avons défini comme étant l'état d'équilibre de stabilité maxima, les variations des propriétés magnétiques d'un acier ou d'un fer doux en fonction d'une traction mécanique présentent des singularités liées à l'état physique du métal. Lorsque l'on s'éloigne de cet état, ce phénomène est perturbé et les singularités en question ne sont plus décelables.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *A propos des vibrations propres d'une cavité ouverte.* Note de M. **Maurice Jessel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les modes propres de la cavité entièrement fermée ne suffisent pas à décrire les champs pouvant exister dans une cavité ouverte, même sans pertes et ne contenant pas de source. On peut, comme l'a montré Teichmann [1], en compléter la série par un mode statique. En vue de l'étude des problèmes de diffraction, l'on propose d'y adjoindre également une série de modes propres des champs dans les ouvertures.

La surface Σ d'une cavité ouverte V se compose d'une paroi S parfaitement conductrice et d'une ou plusieurs ouvertures T. Tout champ $\mathbf{C} = (\mathbf{E}, \mathbf{H})$ pouvant exister dans V sera tel que

(1) $$\mathbf{E} \wedge \mathbf{n}_S = 0 \quad \text{sur S}$$

et

(2) $$\int_T (\mathbf{E} \wedge \mathbf{H}^* + \mathbf{E}^* \wedge \mathbf{H}) . \mathbf{n}_T \, dT = 0 \quad \text{sur T}$$

Les modes propres $\mathbf{C}_\iota = (\mathbf{E}_\iota, \mathbf{H}_\iota)$ seront solutions de

(3) $$\mathbf{rot}\, \mathbf{E}_\iota = -jk_\iota \mathbf{H}_\iota \quad \text{et} \quad \mathbf{rot}\, \mathbf{H}_\iota = jk_\iota \mathbf{E}_\iota$$

avec des conditions aux limites bien déterminées sur S et sur T. De plus on désire

a. que la série $\sum_\iota f_\iota C_\iota$ représente le champ C non seulement dans V, mais si possible sur T et

b. qu'un nombre restreint de modes C_ι puissent rendre compte des phénomènes les plus significatifs (résonances, etc.).

Pour la commodité les indices ι seront ordonnés d'après la suite non décroissante des fréquences propres k_ι, avec $k_0 = 0$. De même on choisira les $\mathbf{C}_\iota$ stationnaires, avec $\mathbf{E}_\iota$ réel et $\mathbf{H}_\iota$ imaginaire pur de façon à vérifier (2) identiquement. La loi d'orthogonalité devient alors :

(4) $$\int_v \mathbf{C}_\iota^* \mathbf{C}_\varkappa \, dV = \int_v (\mathbf{E}_\iota^* . \mathbf{E}_\varkappa + \mathbf{H}_\iota^* . \mathbf{H}_\varkappa) \, dV = \int_v (\mathbf{E}_\iota . \mathbf{E}_\varkappa - \mathbf{H}_\iota . \mathbf{H}_\varkappa) \, dV = 0$$

d'où

(5) $$\int_v \mathbf{C}_\iota^* . \mathbf{C}_\varkappa \, dV = \frac{1}{j(k_\iota - k_\varkappa)} \int_v \operatorname{div} \mathbf{P}_{\iota\varkappa} \, dV = \frac{1}{j(k_\iota - k_\varkappa)} \int_\Sigma \mathbf{P}_{\iota\varkappa} . \mathbf{n}_\Sigma \, d\Sigma$$

avec $\iota \neq \varkappa$, $k_\iota \neq k_\varkappa$ et $\mathbf{P}_{\iota\varkappa} = (\mathbf{E}_\iota \wedge \mathbf{H}_\varkappa - \mathbf{E}_\varkappa \wedge \mathbf{H}_\iota)$ continu ainsi que ses deux premières dérivées. (5) donne les coordonnées f_ι de $\mathbf{C}_\iota$ en faisant $\mathbf{C}_\varkappa = \mathbf{C}$.

---

(1) *Cf.* Teichmann et Wigner, *J. appl. phys.*, 24, 1953, p. 262.

Choix des bases $\{\mathbf{C}_\iota\}$. — Il est fonction des conditions aux limites admissibles sur T.

1° Condition de court-circuit : $\mathbf{E}_t \wedge \mathbf{n}_T = 0$. Les modes $\mathbf{C}_\alpha$ ainsi obtenus sont bien connus ([2]). La base $\{\mathbf{C}_\alpha\}$ est complète si l'on tient compte des champs statiques correspondant à la valeur propre $k_0 = 0$. En particulier le champ magnétostatique $\mathbf{H}_0 = \mathbf{grad}\, U$ est orthogonal à tous les autres $\mathbf{C}_\alpha$ quel que soit U. Toutefois la série $\sum_\alpha f_\alpha \mathbf{E}_\alpha$ ne converge pas vers $\mathbf{E}$ sur T, mais bien vers $\mathbf{E}.\mathbf{n}_T$. C'est là, sans doute, la raison de certaines difficultés à propos des raccordements de champs.

2° Condition de circuit ouvert : $\mathbf{H}_t \wedge \mathbf{n}_T = 0$. On forme ainsi une base $\{\mathbf{C}_\beta\}$ dont l'un des avantages est de fournir une représentation simple des résonances fondamentales des ouvertures percées dans un écran de faible épaisseur ([3]). Pour être complète, la base $\{C_\beta\}$ doit comporter une composante statique : $\mathbf{E}_0 = \mathbf{grad}\, w$ et $\mathbf{H}_0 = \mathbf{grad}\, u$, avec $w = \text{const.}$ sur S et $u = \text{const.}$ sur T. Toutefois si $\mathbf{P}$ n'est pas continu sur Σ, au passage de la frontière Γ entre S et T, il faudra compléter (5) par des intégrales curvilignes prises le long de Γ. De plus, si la série $\sum_\beta f_\beta \mathbf{C}_\beta$ représente dans V tout champ $\mathbf{C}$ compatible avec (1) et (2), il n'en est pas de même sur T, où la composante tangentielle des $\mathbf{H}_\beta$ est nulle.

3° Condition d'impédance : $\mathbf{E}_t \wedge \mathbf{n}_T = Z(\mathbf{H}_t \wedge \mathbf{n}_T)$, Z étant une matrice de trace zéro. Cette condition permet le raccordement sur T à la fois de $\mathbf{E}$ et de $\mathbf{H}$. Il paraît légitime, cependant, de chercher à constituer une telle base $\{\mathbf{C}_\gamma\}$, non directement à partir des conditions 3°, mais par combinaison de modes $\mathbf{C}_\alpha$ et $\mathbf{C}_\beta$, plus aisés à déterminer.

Nous proposons de prendre

$$(6) \qquad \{\mathbf{C}_\gamma\} = \{\mathbf{C}_\alpha\} + \{\mathbf{C}^T_\beta\} \qquad \text{ou} \qquad \{\mathbf{C}_\gamma\} = \{\mathbf{C}_\beta\} + \{\mathbf{C}^T_\alpha\}$$

où $\mathbf{C}^T_{\alpha\text{ ou }\beta} = \mathbf{C}_{\alpha\text{ ou }\beta}$ sur T et $= 0$ partout ailleurs.

Écrivant la condition d'orthogonalité pour les modes $\mathbf{C}_\gamma$ définis par (6) on obtiendra des relations d'« orthogonalité chargée » qui sont une extension de celles étudiées par Kneser ([4]).

Les indices γ de (6) sont à considérer comme le réarrangement des suites α et β. Les $\mathbf{C}^T$ peuvent être considérés comme des modes propres des ouvertures T.

([2]) *Voir* par exemple L. de Broglie, *Problèmes de propagations guidées des ondes électromagnétiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1951, chap. III.

([3]) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1546 et 223, 1951, p. 785, réf. ([9]).

([4]) *Rendic. Circ. Matem. Palermo*, 37, 1914, p. 169.

OPTIQUE. — *Contribution à la réalisation de spectro-interféromètres enregistreurs.* Note (*) de MM. **René Dupeyrat** et **Adnan Zmerli**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les études de Dufour ([1]) sur les couches minces, celles de Jacquinot ([2]) et Chabal ([3]) sur les interféromètres de Fabry et Perot ont donné une importance accrue aux interféromètres de faibles épaisseurs nécessaires pour la réalisation d'un spectro-interféromètre. Les variations d'ordre ne peuvent plus être produites par variation de la pression du gaz contenu dans la chambre interférométrique à partir d'épaisseurs $e \leq [\lambda/2(n-1)]$. Avec les gaz les plus réfringents connus on a $n - 1 = 16.10^{-4}$ ce qui limite e à environ 0,1 mm dans le visible pour une variation d'un ordre, la pression passant de une atmosphère à zéro.

Plusieurs procédés sont néanmoins possibles et plus ou moins intéressants : par déplacement mécanique, par magnétostriction [Dufour ([4]) a fait des essais sur des cales d'anhyster], par piézoélectricité inverse, etc.

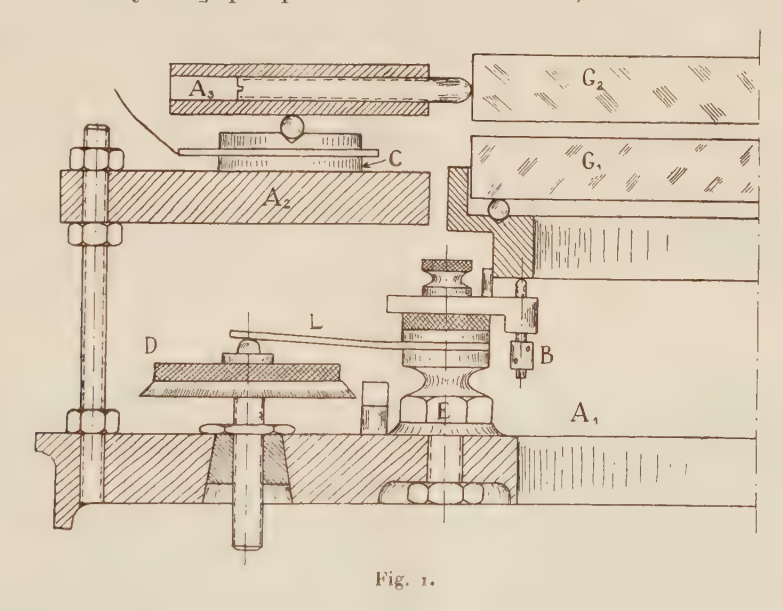


Fig. 1.

Nous avons étudié la variation d'épaisseur de cales piézoélectriques et en particulier de céramique de titanate de baryum. Les propriétés ferroélectriques de ce corps sont décrites dans la littérature ([5]).

(*) Séance du 22 février 1954.

([1]) *Thèse*, Paris, 1950.

([2]) *Cours à la Faculté des Sciences*, 1952-1953 (non publié).

([3]) *J. Lab. Bellevue*, n° 24, 1954, p. 138 et 186.

([4]) Dufour et Jacquinot, *ibid.*, 6, 1948, p. 102.

([5]) Von Hippel, *Rev. Mod. Phys.*, 22, 1950, p. 221

Le montage de l'interféromètre d'essais est décrit par la figure (*fig.* 1). Nous utilisons un ancien montage de réglage d'interféromètre de Michelson : A_1 support du galet G_1 auquel nous adjoignons les couronnes A_2 (porte-cales) et A_3 (support du galet G_2). Le montage mécanique de A_1 permet, par B, un réglage grossier du parallélisme, puis, par rotation de D et flexion corrélative de la lame élastique L qui à son tour fait fléchir E, un réglage très fin. A_2 est lié à A_1 par une tige filetée et des écrous. A_3 repose sur A_2 par l'intermédiaire de la céramique C.

Les cales ont un diamètre de 40 mm et une épaisseur de 3 mm ; elles sont argentées jusqu'à 2 mm du bord sur la face plane ; elles ont été préalablement polarisées. On peut charger les cales en posant des poids à l'aplomb de C.

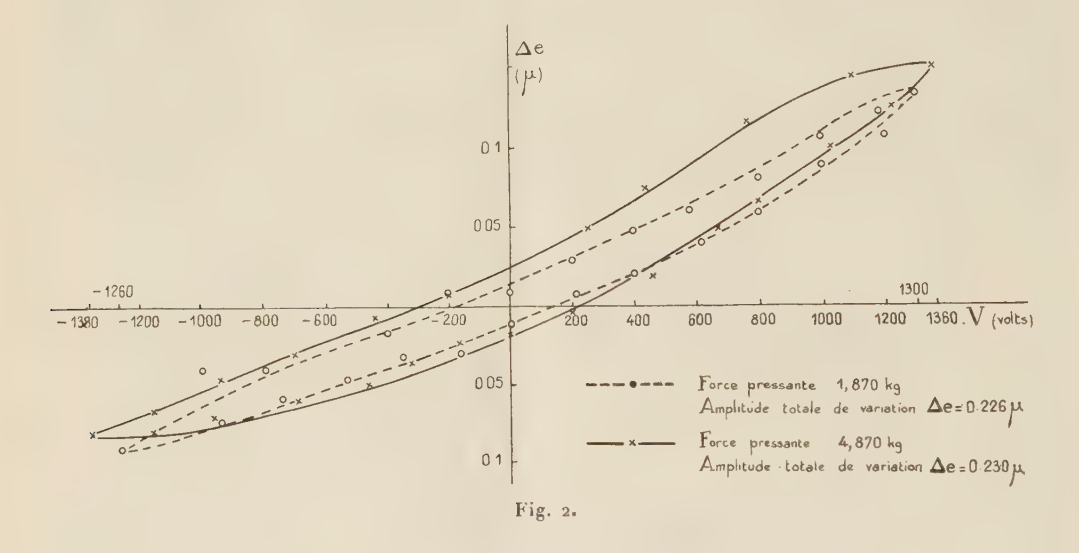


Fig. 2.

Les résultats de ces expériences préliminaires (*fig.* 2) montrent que, pour des tensions variant entre + 1300 et — 1300 V, les déplacements obtenus sont de l'ordre de 0,20 μ. Le cycle semble se déformer par influence de la pression en s'élargissant et en perdant sa symétrie. Les courbes données sont relatives à une force totale pressante de 2 et 5 kilogrammes sur les trois cales.

On aurait avantage à opérer avec des cales optiquement polies à quelques franges et à combiner des cales mises en série comme cela a été fait pour des études sur le quartz (6). Cette disposition permet de travailler à tension égale avec des variations d'épaisseur plus importantes ou, à variation d'épaisseur égale, sous des tensions plus faibles. Cela est très important, chaque cale pouvant être pilotée par un tube électronique et les cales d'un interféromètre pouvant être synchronisées avec celles du suivant.

La magnétostriction exige quelques milliers d'ampères-tours pour des

(6) NY TSI ZE, *Thèse*, Paris, 1927, p. 52.

variations de même importance sur des pôts d'anhyster non traités thermiquement ; la puissance de commande est plus grande et l'effet Joule plus important.

SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE. — *Étude du facteur de réflexion diffuse de réfractaires silico-alumineux dans l'infrarouge à haute température.* Note de M. **René Alègre**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'étude du facteur d'émission de divers réfractaires a été entreprise dans l'infrarouge, sur des plaquettes tirées de réfractaires industriels dont les teneurs variaient progressivement de 95 % de SiO_2 à 95 % de Al_2O_3, en mesurant le facteur de réflexion diffuse ρ_λ dans un domaine de longueurs d'ondes s'étendant du proche visible aux environs de 12 μ. On passe facilement au facteur d'émission monochromatique par la relation $\varepsilon_\lambda = 1 - \rho_\lambda$.

A froid le principe des mesures de ρ_λ consiste à mesurer, au spectrographe, le rapport entre la brillance b_λ d'un filament Nernst et celle b_λ^i de l'image de ce même filament formée sur un échantillon du réfractaire utilisé.

On a alors, pour chaque longueur d'onde λ :

$$\rho_\lambda = \frac{b_\lambda^i}{b_\lambda}$$

A haute température il est nécessaire de tenir compte de la brillance b_λ^r du réfractaire chaud, on a alors

$$\rho_\lambda = \frac{b_\lambda^i - b_\lambda^r}{b_\lambda}.$$

Avec des corps diffusants, la différence $b_\lambda^i - b_\lambda^r$ est faible et l'erreur sur ρ_λ peut être très grande. Nous avons augmenté la précision en éliminant la mesure de b_λ^r par adoption d'une méthode décrite récemment par Genzel (1951) et Neuroth (1952) en Allemagne, Merren (1951) en Angleterre.

Le flux lumineux issu du filament Nernst est haché à une fréquence f avant de tomber sur l'échantillon étudié. Le spectrographe comporte un amplificateur sélectif accordé sur la fréquence f. Il ne donne donc aucune indication sous l'action du rayonnement continu émis par le réfractaire. A froid comme à chaud on se borne à mesurer b_λ et b_λ^i et, à toute température et pour un λ donné, leur rapport fournit directement ρ_λ. La précision se trouve beaucoup améliorée.

Le spectrographe utilisé est un Perkin Elmer, muni d'un prisme de sel gemme et modifié au laboratoire du Professeur Barchewitz pour permettre les mesures par réflexion.

Résultats des mesures. — Les trois courbes ci-après donnent les résultats obtenus sur deux échantillons contenant respectivement [95 SiO_2, 3 CaO, 2 kaolin] et 95 % Al_2O_3.

Influence de la nature chimique des échantillons réfractaires :

1° La silice est caractérisée par une chute rapide du facteur de réflexion à partir de 3 μ et une forte bande de réflexion à 9 μ.

2° L'alumine présente, à partir de 3 μ, une chute plus lente de ρ_λ que dans le cas de SiO_2, et une forte réflexion à 12 μ.

3° Pour tous les échantillons étudiés, on trouve une large zone où l'absorption est voisine de 1.

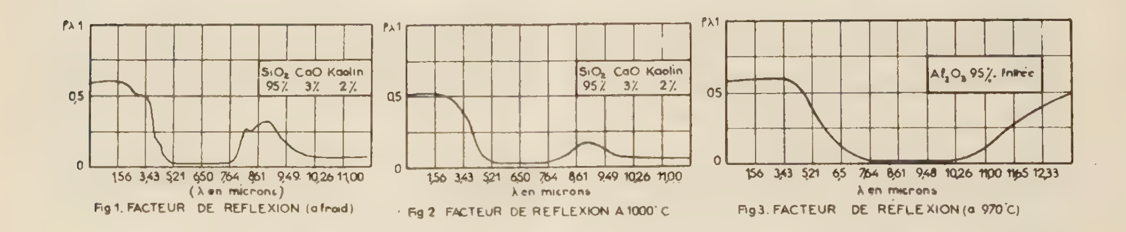


Fig 1. FACTEUR DE REFLEXION (à froid) · Fig 2 FACTEUR DE REFLEXION A 1000° C · Fig 3. FACTEUR DE REFLEXION (à 970°C)

Influence de la température. — 1° Aux erreurs de mesure près cette influence est négligeable dans la partie où ρ_λ est sensiblement constant et qui s'étend du visible jusqu'aux environs de 3 μ.

2° Elle est nettement sensible sur la bande de réflexion dont la hauteur peut être réduite de moitié quand la température atteint 1000°C.

Conséquences. — Du fait de la présence de la zone à faible réflexion, le facteur total d'émission est plus élevé que le facteur monochromatique dans le rouge. La bande de réflexion est sans influence pratique sur le rayonnement à 1000°C et au delà. Un accroissement de température produisant un déplacement du maximum d'émission du corps noir vers les courtes longueurs d'onde entraîne une diminution du facteur total d'émission.

Enfin la forme des courbes obtenues montre que pour un même ε_λ dans le rouge, les réfractaires qui ont le facteur total d'émission le plus élevé sont ceux qui ont la plus forte teneur en silice.

Tous ces résultats sont en accord avec les mesures de rayonnement total effectuées par Michaud [1]. De plus, la présence des bandes de réflexion est confirmée par celle de bandes d'absorption que nous avons obtenues en enregistrant les spectres de transmission des mêmes réfractaires pulvérisés.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Sur la mesure photoélectrique du déplacement d'un spot lumineux.* Note de M. **Åke Thulin**, présentée par M. André Danjon

Une cellule photoconductrice à trois contacts permet de convertir linéairement en courant électrique les déplacements d'un spot lumineux. On montre comment, avec un stabilisateur de courant, on peut rendre le système indépendant des fluctuations de l'éclairement et de la sensibilité lumineuse.

---

(1) *Thèse*, Paris, 1951.

Un grand nombre de détecteurs des déplacements d'un spot lumineux utilisant des cellules photoémissives, des thermocouples ou des photopiles ont été décrits ou bien utilisés, en particulier pour amplifier les déviations d'un miroir de galvanomètre. Ils nécessitent habituellement un amplificateur électronique ou un galvanomètre secondaire sensible. Certaines couches photoconductrices, notamment celles que l'on obtient par évaporation de CdS ([1]), ont une sensibilité et une résistance d'obscurité très élevées permettant de constituer, par un montage différentiel, un détecteur de déplacement utilisable avec un instrument de lecture peu sensible. Celui qui a été réalisé au Centre National d'Études des Télécommunications ([2]) comporte deux cellules au CdS activé à grande surface; sa sensibilité est augmentée par réflexions multiples et l'ensemble n'est linéaire que pour de petits déplacements du spot.

Mes essais ont montré qu'il est possible de construire un détecteur sensible et linéaire sans réflexions multiples avec une cellule différentielle au CdS activé d'un modèle plus simple (dû à M. Goercke). De plus, j'ai pu rendre la lecture indépendante des variations de l'éclairement et de la sensibilité lumineuse, ce qui, avec les détecteurs jusqu'ici employés, n'a été possible qu'en introduisant une forte contre-réaction dans le galvanomètre primaire.

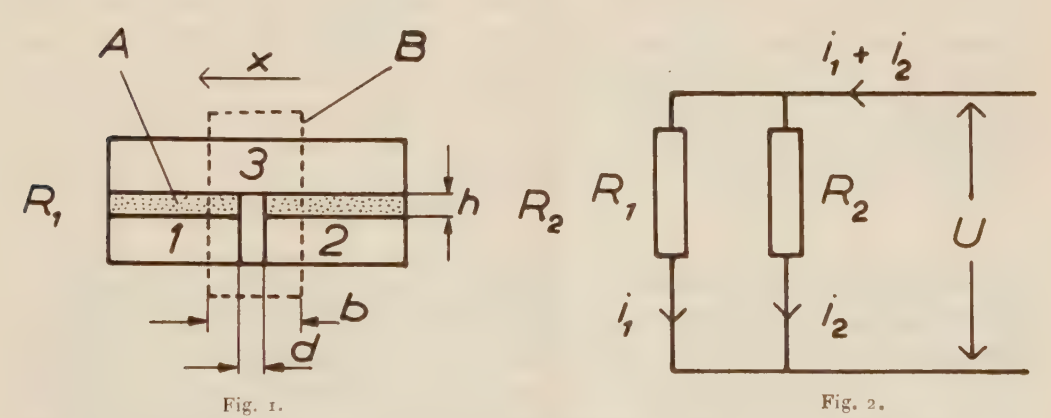


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — A, couche photoconductrice; B, spot lumineux; 1, 2 et 3, contacts.

Considérons une cellule différentielle composée en principe de deux cellules simples (*fig.* 1). Le spot B étant centré, la largeur de la partie éclairée de chaque cellule est $p = (b - d)/2$. La résistance d'obscurité des cellules au CdS activé est pratiquement infinie devant la résistance aux éclairements utilisés (> 20 lux). Admettons qu'il n'y a pas d'effet de luminescence important dans la couche photoconductrice et que la sensibilité lumineuse et l'éclairement

([1]) P. Goercke, *Ann. des Télécommunications*, 6, 1951, p. 325.

([2]) 50e *Exposition d'Instruments et Matériel Scientifique*, catalogue, p. 57, Paris, 1953.

restent uniformes, même si des variations dans le temps se produisent. Pour un déplacement x du spot par rapport au centre de la cellule, les résistances sont :

$$R_1 = f\left(\frac{1}{E}\right)\frac{h}{p+x} \qquad \text{et} \qquad R_2 = f\left(\frac{1}{E}\right)\frac{h}{p-x}$$

où $f(1/E)$ dépend de l'éclairement et de la sensibilité de la couche photoconductrice.

Si les deux parties de la cellule sont en parallèle et soumises à une tension U (*fig.* 2), nous avons :

$$(1) \qquad i_1 - i_2 = \frac{2Ux}{f\left(\frac{1}{E}\right)h} \qquad \text{pour} \quad x \leq p.$$

Avec un instrument pour la mesure de $i_1 - i_2$, μA-mètre différentiel ou μA-mètre ayant un shunt à prise centrale, on obtient un dispositif *linéaire* pour la mesure de x.

Comme le montre (1), la sensibilité aux déplacements est soumise aux fluctuations éventuelles de la tension U, de l'éclairement et de la sensibilité lumineuse. L'influence des variations de l'éclairement peut être réduite de moitié dans certains cas avec de forts éclairements, mettant à profit la saturation de la sensibilité lumineuse. Elle reste cependant excessive : une variation de la tension d'une lampe à incandescence d'environ 10 % se traduit par une variation de 20 % de la sensibilité aux déplacements. L'évolution de la couche photoconductrice au cours du temps influence aussi la sensibilité.

On peut aussi écrire :

$$(2) \qquad i_1 - i_2 = (i_1 + i_2)\frac{x}{p} \qquad \text{pour} \quad x \leq p.$$

Si l'on parvient à tenir constante la somme $i_1 + i_2$, le dispositif est insensible à toute variation de l'éclairement ou de la sensibilité lumineuse. Le courant $i_1 + i_2$ ne dépassant guère 200 μA et la tension sur les cellules étant au maximum 100 V, sa stabilisation est facile. J'ai employé avec succès le courant de plaque d'une penthode. Pour éviter l'altération des propriétés photoconductrices par un échauffement excessif, un dispositif de sécurité doit limiter la tension U dans le cas des éclairements faibles.

Voici les meilleurs résultats obtenus avec une cellule du type décrit ($h = 0{,}7$ mm) :

Seuil de sensibilité imposé par le bruit de fond et la stabilité : 3 μ.

Rapport de la capacité de mesure en régime linéaire au bruit de fond : 500.

Sensibilité aux déplacements pour une capacité de mesure de $\pm$ 1 mm et pour un éclairement de 70 lux : 50 μA/mm.

Variation de la sensibilité aux déplacements, avec stabilisateur de courant, pour une variation de 10 % de la tension de la lampe éclairant la cellule : 2 %.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *La photodianode : étude du courant total et du courant différentiel dans un montage dissymétrique.* Note (*) de MM. **Léon Deloffre**, **Émile Pierre** et **Jean Roig**, présentée par M. Jean Cabannes.

Il a été indiqué dans une précédente Note ([1]) que la photodianode traduisait la position sur la cathode d'un spot lumineux formé sur sa surface. Le même tube donne également le flux total qui a irradié la cathode. Pour cela on place en G′ par exemple (*fig.* 1) un second appareil qui mesure la somme des courants dans les deux branches résistantes.

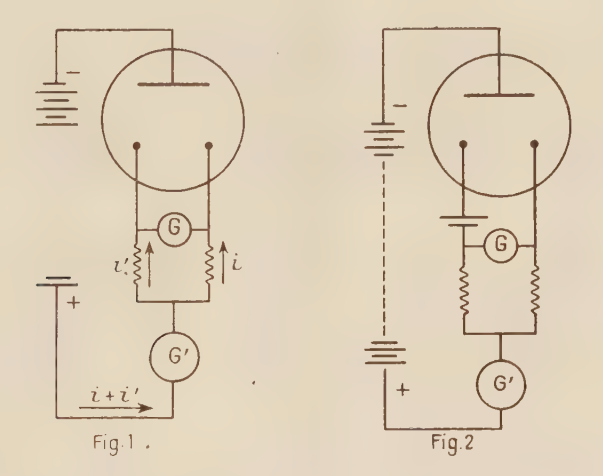


Fig. 1. Fig. 2

En réalité, ce courant total subit de légères variations lorsque le spot formé sur la surface de la cathode se déplace. Ces variations sont dues à ce que la couche sensible n'est pas uniforme et que son pouvoir émissif varie avec la position de la tache irradiée (courbes 2 et 4).

Dans le cas où la disposition des électrodes dans la cellule présente une dissymétrie de construction, on s'est demandé si une résistance additionnelle dans l'une des branches ou une polarisation auxiliaire sur une anode ne permettrait pas de compenser cette dissymétrie.

Résistance additionnelle (ou déséquilibre du pont). — Les courbes obtenues sont les courbes 1. Les résistances portées sur chaque courbe aux deux extrémités sont les résistances correspondant à l'anode considérée.

On voit qu'une variation de la valeur relative des deux résistances de charge provoque une translation de la caractéristique, de sorte que sa forme et sa pente restent pratiquement inchangées.

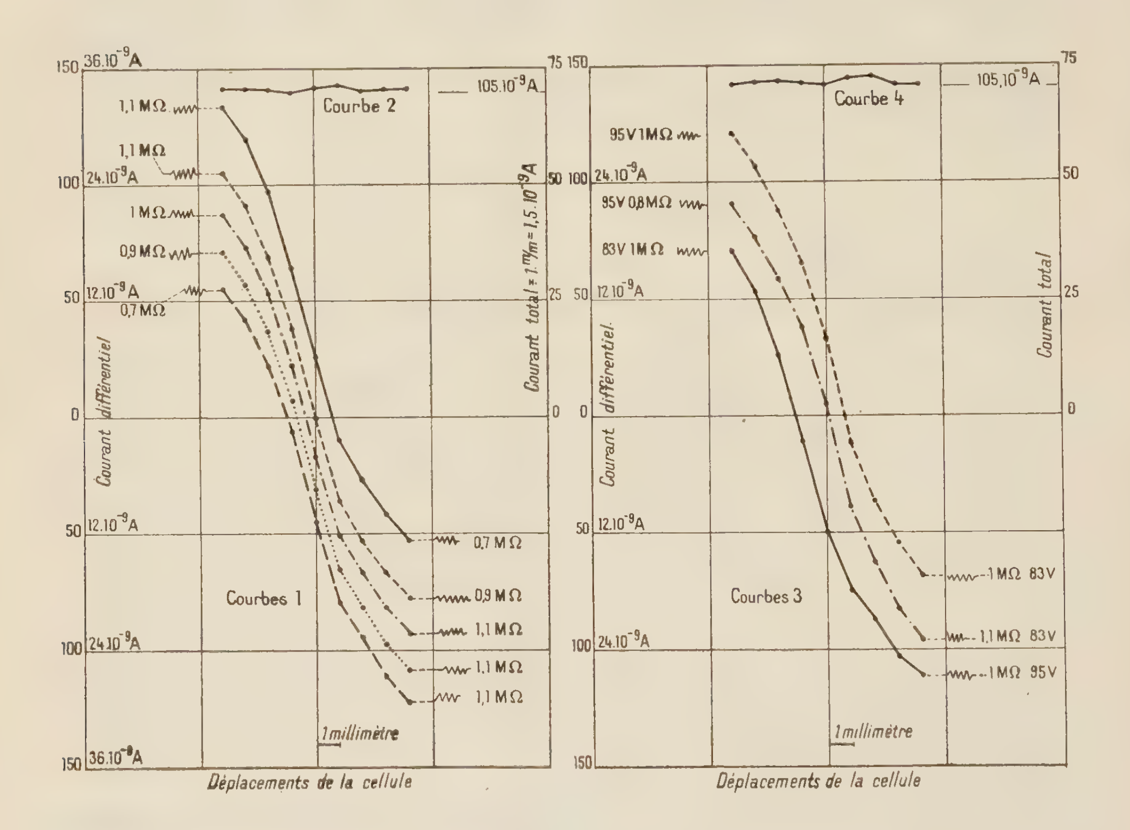
Dans les courbes 1, un centimètre en ordonnée correspond à un déplacement

(*) Séance du 8 mars 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1507.

du spot du galvanomètre de un centimètre. Ce galvanomètre est sensible à $0,24.10^{-9}$ A/mm de déplacement de son spot. En abscisse un centimètre correspond à un millimètre de déplacement de la cellule.

Pour chaque position de la cellule, on a relevé aussi les indications du galvanomètre G′ (*fig.* 1) sensible au cours de ces mesures à $1,5.10^{-9}$ A/mm. La courbe 2 obtenue représente le courant total.



Effet d'une polarisation auxiliaire. — Une pile de polarisation est ajoutée dans l'une ou l'autre des branches comme l'indique la figure 2.

Les courbes 3 traduisent les résultats obtenus. Deux de ces courbes correspondent à un pont équilibré en résistances, mais où une polarisation auxiliaire de 12 V a été insérée conformément à la figure 2 sur une branche puis sur l'autre.

Les valeurs des résistances et des tensions sont portées aux deux extrémités de chaque courbe.

La troisième courbe correspond à un pont déséquilibré en résistances et en tensions où l'on s'est efforcé, dans la mesure du possible et en combinant résistance additionnelle et polarisation auxiliaire, de reproduire la caractéristique des courbes 1 correspondant à deux résistances égales de 1 MΩ.

On voit que l'effet d'une polarisation auxiliaire est aussi une translation de la caractéristique.

La courbe 4 donne le courant total comme précédemment.

La photodianode présente ainsi, quand sa cathode est uniforme le double avantage de mesurer à la fois le flux lumineux total et le déplacement du spot formé sur sa cathode; elle fonctionne dans les montages décrits comme un rhéostat à grande résistance dont le spot constituerait le curseur.

Nota. — Des cellules à gaz mécaniquement identiques peuvent également traduire les déplacements d'un spot lumineux formé sur la cathode.

Des moyennes faites sur un lot de photodianodes tant à vide qu'à gaz il résulte que :

1° le courant total est environ quatre fois plus grand pour une cellule à gaz que pour une cellule à vide dans les mêmes conditions.

2° le courant différentiel n'est que deux fois plus grand, résultat mettant en évidence l'action dispersive des chocs des électrons sur les molécules du gaz de l'ampoule.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur les particules de grand parcours émises par le polonium, le thorium et l'uranium.* Note (*) de Mlle **Marie Ader**, présentée par M. Francis Perrin.

Les techniques utilisées à l'étude des sources de polonium ([1]), ([2]), ont permis de mettre en évidence un rayonnement de très long parcours issu également des sources de thorium.

Le procédé de contact consiste à appliquer, contre une émulsion photographique C_2 Ilford, une source recouverte d'un écran suffisant pour arrêter tout le rayonnement normal de la source. Après un temps variant avec l'intensité de la source, les plaques sont développées et examinées au microscope. La région de la plaque se trouvant sous la source, présente des traces de longueur allant de quelques μ à plusieurs dizaines de μ, tandis que le reste de la plaque ne porte aucune trace de rayonnement.

En utilisant également des plaques à tubes ([3]) contenant une solution radioactive, les tubes sont hérissés de traces courtes d'où émergent de loin en loin des trajectoires très longues. En dehors des tubes on ne voit, dans l'émulsion, que le voile habituel. Ces traces de long parcours issues du Po et du Th se se présentent identiquement dans les émulsions photographiques. Dans les

---

(*) Séance du 8 mars 1954.

([1]) Ader, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 60.

([2]) Ader, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 191-192.

([3]) Ader, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 110.

plaques à tubes de thorium, après 15 jours d'exposition, on peut compter une cinquantaine de grands parcours ayant jusqu'à 180 μ de longueur.

Un comptage de grains, portant uniquement sur des traces horizontales : de ces grands parcours, de particules α et de protons, réunis dans les mêmes plaques a permis de conclure que ces grandes trajectoires ionisent en fin de parcours comme des rayons α.

Par 10 divisions du micromètre oculaire, à partir de la fin du parcours, on trouve en moyenne :

16 ± 1 grains pour les rayons α et pour les grands parcours;

11 ± 1 grains pour les protons.

Ce comptage a été effectué sur plus de 500 traces et dans deux sortes d'émulsions :

1° sur des plaques C_2, 50 μ, Ilford;

2° sur des plaques coulées à l'aide d'émulsion liquide C_2 Ilford.

Une désensibilisation partielle des plaques en développement en pH acide, un sous-développement des émulsions permettent un comptage plus aisé, grâce à la séparation des grains d'argent développés.

Divers auteurs ([4]), ([5]) ont déjà signalé les traces émises par l'uranium soumis à un flux de neutrons. Wollan conclut à l'évidence de particules α.

Le P_0 et le Th comme l'U, seraient le siège d'un phénomène identique : émission de particules α de très grande énergie, peut-être associée à un phénomène de fission.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le rôle des halogénures alcalins dans la diffusion du cuivre dans le réseau cristallin du sulfure de zinc.* Note de Mme **Marguerite Bancie-Grillot**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Un traitement préalable approprié du S Zn permet d'incorporer à son réseau cristallin du cuivre en quantité stœchiométriquement plus de cinq fois supérieure à celle des ions halogène qui s'y trouvaient déjà inclus. Ce résultat ne semble pas compatible avec la théorie de compensation de charge.

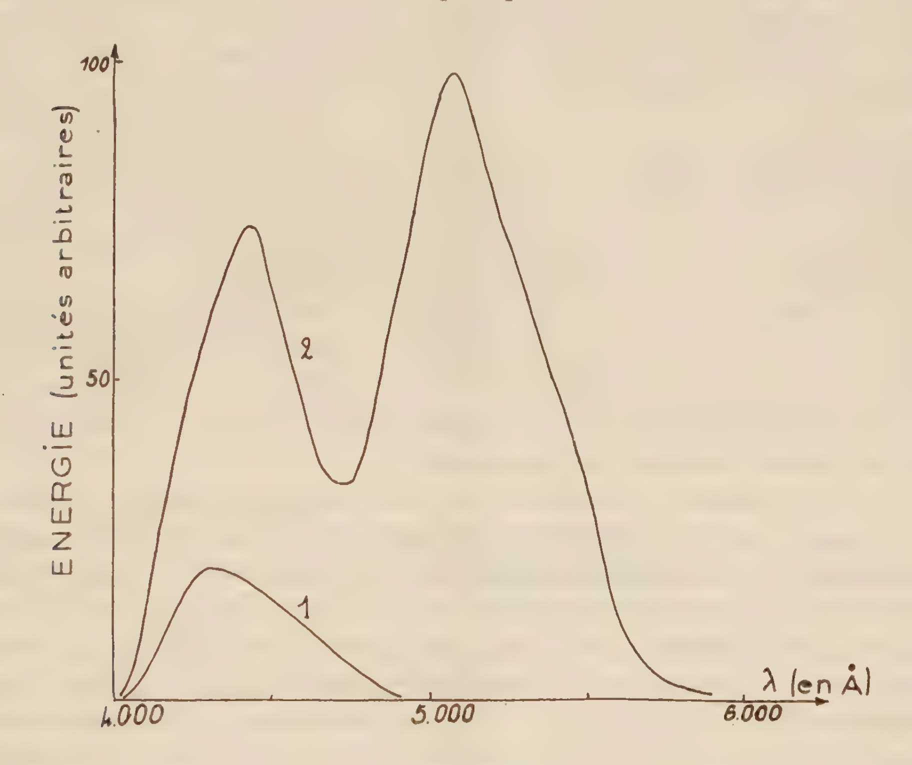
L'activation du sulfure de zinc par le cuivre, l'argent ou l'or est de beaucoup facilitée par la présence, lors de sa calcination à haute température, de certaines substances appelées fondants, notamment d'halogénures alcalins ([1]) ou d'oxydes de cations trivalents ([2]). Pour rendre compte de cette influence, certains auteurs ([2]), ([3]) ont fait appel à la théorie de

---

([4]) Tsim et coll., *Phys. Rev.*, 71, 1947, p. 382.
([5]) Wollan, *Phys. Rev.*, 72, n° 6, 1947, p. 447.

([1]) A. Guntz, *Ann. Chim.*, 5, 1925, p. 157.
([2]) F. A. Kroeger et J. Dikhoff, *Physica* (Pays-bas), 16, 1950, p. 297.
([3]) H. A. Klasens, *J. Electrochem. Soc.* (U. S. A.), 100, 1953, p. 73.

compensation de charge selon laquelle par exemple un ion étranger activateur monovalent ne pourrait remplacer un ion divalent du réseau de SZn que si la charge positive manquante est compensée par le remplacement, soit d'un ion soufre divalent par un ion halogène monovalent, soit d'un second ion zinc divalent par un ion positif trivalent. L'application de cette théorie à la formation du SZn(Cu) impliquerait, outre la monovalence assez arbitraire du cuivre activateur, une incorporation simultanée en quantités stoechiométriquement équivalentes des deux sortes d'ions étrangers dans le réseau du sulfure de zinc. Les résultats expérimentaux suivants montrent qu'il peut en être autrement.



1° Du sulfure de zinc très pur, additionné de 1 % de chlorure de sodium très pur a été calciné pendant 30 mn à 1200°. Après refroidissement, il ne manifestait qu'une très faible luminescence bleuâtre.

2° La poudre de wurtzite ainsi obtenue a été lavée jusqu'à élimination complète du chlorure superficiel. La teneur en chlore inclus dans le réseau, d'abord déterminée en ordre de grandeur par néphélométrie de Cl Ag, a été précisée par un procédé de microdosage radiochimique mis au point à cette occasion ([4]) : elle était de $3{,}8.10^{-5}$ ion-g Cl par mole SZn. Par

([4]) M. Bancie-Grillot et E. Grillot, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 171.

ailleurs, la répartition énergétique spectrale de son émission photoluminescente, déduite de mesures de photométrie photographique, est représentée par la courbe 1 de la figure ci-dessus.

3° Une fraction du produit lavé a été recalcinée à 500° pendant 1 h. Son émission de photoluminescence ne s'est pas trouvée sensiblement modifiée (courbe 1).

4° Une autre fraction, additionnée de $7{,}5.10^{-5}$ ion-g Cu (à l'état de sulfate) par mole SZn a subi la même recalcination. La poudre présente alors une très vive photoluminescence à longue persistance verte. La répartition énergétique spectrale de l'émission est représentée, pour une même intensité excitatrice que précédemment, par la courbe 2 de la figure. On y reconnaît les deux sortes de centres luminogènes de S Zn (Cu) avec prédominance des centres verts; de plus, il apparaît que le dernier traitement a multiplié par un facteur voisin de 15 le rendement de photoluminescence de la poudre. Après lavage de celle-ci au CNK, le microdosage du cuivre inclus dans le réseau a été effectué, d'une part par colorimétrie, d'autre part par voie radiochimique ([5]) : l'incorporation effective de la quasi totalité du cuivre mis en œuvre a été ainsi vérifiée.

5° La même recalcination en présence de plus grandes quantités de cuivre a montré que, dans nos conditions expérimentales, la pénétration de ce métal reste aisée jusqu'à une teneur de saturation égale à 21.10^{-5} ion-g Cu par mole S Zn. Dans l'émission luminescente, la bande bleue est alors fortement prédominante.

Il est donc possible d'incorporer en deux étapes successives, d'abord le chlore, puis le cuivre, ce dernier pouvant pénétrer en quantité stoechiométriquement plus de cinq fois supérieure à celle du chlore, non modifiée au cours de la seconde calcination, qui s'y trouvait déjà inclus. Ainsi, non seulement l'halogène ne participerait pas à la constitution des centres luminogènes ([6]) mais, après traitement préalable, l'activation à basse température de la wurtzite ne ferait pas intervenir de compensation de charge, comme c'est déjà le cas pour le sulfure de cadmium, cristallographiquement analogue, pour lequel le fondant est superflu ([7]).

La substitution du bromure de sodium au chlorure de sodium pour le traitement préalable a conduit à des résultats qualitativement comparables. Les expériences sont poursuivies pour tenter de préciser si l'action du fondant est spécifique de sa nature chimique.

([5]) E. Grillot, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1775 et *Bul. Soc. Chim. France*, 20, 1952, p. 689.

([6]) E. Grillot, *J. Chim. phys.*, 50, 1953, p. 138 et 513-21.

([7]) E. Grillot, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1159 et 1280; *J. Chim. phys.*, 48, 1951, p. 115; E. Grillot et P. Guintini, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 802.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Séparation d'un mélange de corps liquides insolubles dans l'eau par distillation isotherme superficielle.* Note (*) de MM. **Marcel Abribat**, **Henri L. Rosano** et Mlle **Ginette Vaillet**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les surfaces de deux cuves pleines d'eau sont mises en communication à l'aide de siphons capillaires. Les différents constituants d'un mélange déposé sur la surface de l'une des cuves « distillent » par ordre de pression superficielle décroissante.

Lorsqu'on dépose une gouttelette d'un mélange de différents corps (insolubles dans l'eau et liquides à la température ordinaire) sur la surface de l'eau contenue dans une cuve, un équilibre s'établit entre la gouttelette et un film superficiel. Si l'on prélève progressivement ce film, on observe, en général, que la tension superficielle varie par paliers successifs.

1. *Appareillage.* — Les surfaces de deux cuves de verre pleines d'eau placées côte à côte sont mises en communication par une série de baguettes de verre mouillables, coudées et jointives. Sur la surface de la première cuve on dépose le corps ou le mélange de corps que l'on se propose d'étudier, tandis que la surface de la seconde cuve est continuellement renouvelée par un courant d'eau. Il se produit alors un passage progressif du corps étalé de la cuve 1 à la cuve 2. Un tensiomètre permet de mesurer, à chaque instant, la tension superficielle dans la cuve 1 et, par cela même, de suivre la « distillation » du ou des corps étalés.

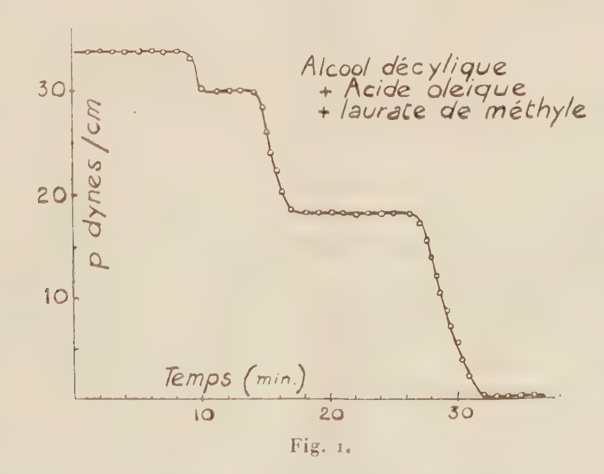


Fig. 1.

2. *Séparation qualitative d'un mélange de deux ou plusieurs constituants.* — Si, sur la surface de la cuve 1, on a déposé un mélange de deux ou plusieurs corps insolubles dans le support (par exemple HCl 0,01 N), les différents constituants du mélange distillent par ordre de pression superficielle satu-

(*) Séance du 8 mars 1954.

rante (P_Σ) décroissante. Ceux dont le P_Σ est le plus élevé passent d'abord (*fig.* 1). *Cette méthode permet donc de dénombrer et d'identifier les différents constituants d'un mélange.* Néanmoins, la séparation du lauronitrile et de la triacétine donne un palier à 20,5 dynes.cm^{-1} quelle que soit la proportion relative de ces deux corps. Nous pensons que, pour des cas semblables, il s'agit de *l'équivalent d'un azéotrope.*

3. *Séparation quantitative.* — Si l'on étale des poids croissants d'acide oléique, on constate que la longueur du palier de saturation est proportionnelle à la quantité d'acide déposée (*fig.* 2), même si cet acide se trouve dans un mélange. Les divers constituants d'un mélange ayant été séparés et identifiés par une première distillation, il suffit donc, pour en effectuer l'analyse quantitative, d'en faire un mélange dans des proportions connues et de mesurer les longueurs des paliers obtenus pendant la distillation.

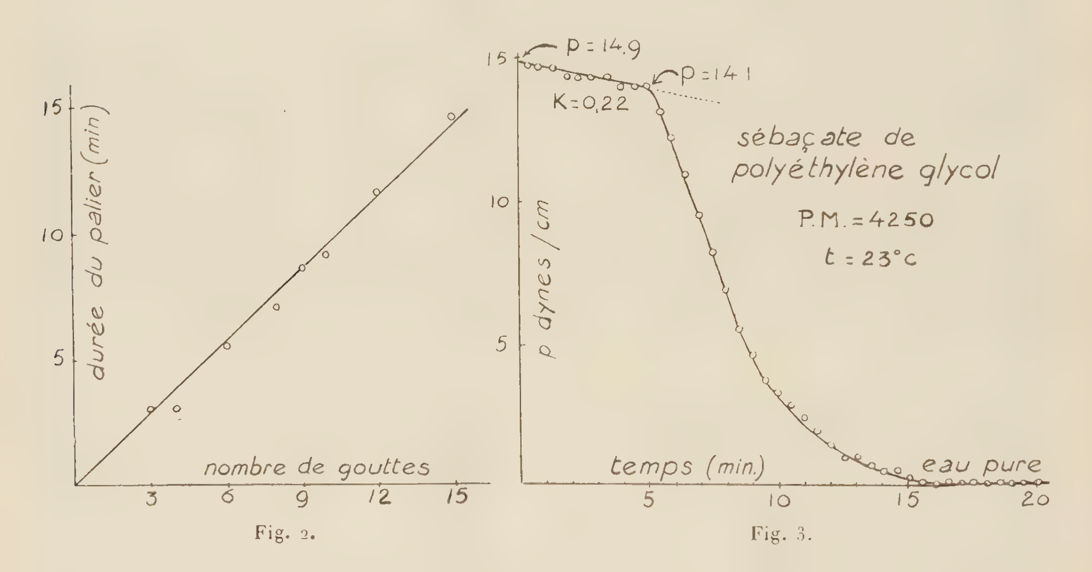


Fig. 2.

Fig. 3.

4. *Irréversibilité des phénomènes de compression et de détente.* — L'isotherme de compression superficielle de l'acide oléique présente un *palier de saturation* à 30 dynes.cm^{-1} (20° C) et le *palier de distillation superficielle* de cet acide est aussi à 30 dynes.cm^{-1}; mais l'isotherme de compression d'un mélange d'acide oléique ($P_\Sigma = 30$) et de triacétine ($P_\Sigma = 8$) ne présente qu'un seul palier à 27,5 dynes.cm^{-1}. De même, l'isotherme de compression du mélange lauronitrile ($P_\Sigma = 19$) et acide oléique ne montre qu'un seul palier à 25,4 dynes.cm^{-1}. La pression superficielle saturante, que nous appelons P_Σ, peut donc être différente de la pression, dite saturante, obtenue par compression superficielle. Celle-ci correspond, en effet, à un équilibre « de contrainte » et non à un équilibre « spontané ».

5. *Identification d'un polymère.* — La distillation superficielle d'un polymère fournit une courbe descendante, sans palier, qu'on peut supposer due à une

succession de petits paliers qui correspondent aux valeurs des différentes masses moléculaires du polymère. Par exemple, la distillation superficielle d'un sébaçate de polyéthylène glycol donne, au lieu d'un palier horizontal, une droite de pente K (*fig.* 3). L'expérience nous a montré que la valeur de K diminue lorsqu'on augmente la quantité de polyester étalée.

On peut donc penser que l'inclinaison de la droite de saturation de l'isotherme de distillation d'un film de polyester est bien liée à la courbe de répartition des masses moléculaires.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la surtension du cuivre en solution d'acétate de cuivre.* Note (*) de M. **Minko Balkanski**, présentée par M. Eugène Darmois.

Les électrolytes forts du Cu donnent $\eta_\infty = 58$ mV, alors que dans les mêmes conditions l'acétate donne $\eta_\infty = 290$ mV. Ceci montre que la dissociation de l'acétate de cuivre n'est pas complète et que la surtension dépend de l'état des ions en solution. La présence d'alcool polyvinylique dans la solution fait varier le degré d'hydratation des ions et par ce fait déplace légèrement la remontée de la courbe densité de courant-surtension.

La surtension est étudiée sur le montage habituel d'opposition en mesurant le potentiel d'une électrode de cuivre, plaque de cuivre polie électrolytiquement ayant une surface de $4\,cm^2$, plongée dans une solution dixième molaire d'acétate de cuivre. Étant donné que le degré de dissociation de l'acétate de cuivre est différent suivant les différents modes de préparation, nous avons cherché à nous placer toujours dans les mêmes conditions : en dissolvant 27,15 g d'acétate dans 1 l et en portant à ébullition.

Le potentiel d'équilibre ($i = 0$) de l'électrode de cuivre plongée dans la solution de $(CH_3COO)_2CuM/10$ est : $v_0 = 0,3698$ V $\pm$ 2 mV. Cette valeur est assez éloignée de celle que l'on obtient lorsqu'on mesure le potentiel d'équilibre d'une plaque de cuivre, dans les mêmes conditions expérimentales, dans un électrolyte fort comme par exemple :

$SO_4CuM/10$	pour lequel nous trouvons	$v_0 = 0,3038$ V ;
$(NO_3)_2CuM/10$	» »	$v_0 = 0,3038$ V ;
$(PO_4)_2Cu_3M/10 + PO_4H_3$	» »	$v_0 = 0,2998$ V.

On constate que pour les électrolytes forts les potentiels sont sensiblement les mêmes. Le potentiel d'équilibre d'une solution d'acétate de cuivre ($v_0 = 0,3698$ V) étant beaucoup plus élevé, on peut penser que le facteur d'équilibre n'est pas seulement l'ion Cu^{++} mais une association ionique dans laquelle intervient l'hydratation des ions et leur interaction. On est ainsi amené à penser que la dissociation ne doit pas être complète.

(*) Séance du 8 mars 1954.

Le potentiel d'équilibre d'une électrode de cuivre dans des solutions d'acétate dans lesquelles on a ajouté des concentrations différentes d'acide acétique n'est pas le même que pour des solutions d'acétate pur; il se rapproche de celui des électrolytes forts.

Pour de faibles intensités de courant, le potentiel ne varie pas, alors que dans le même domaine d'intensité en solution de SO_4Cu on observe des variations importantes de potentiel. Au delà d'une certaine valeur le potentiel de la cathode varie rapidement avec la densité de courant jusqu'à une valeur limite, η_∞, où il reste constant même pour des valeurs élevées de la densité de courant.

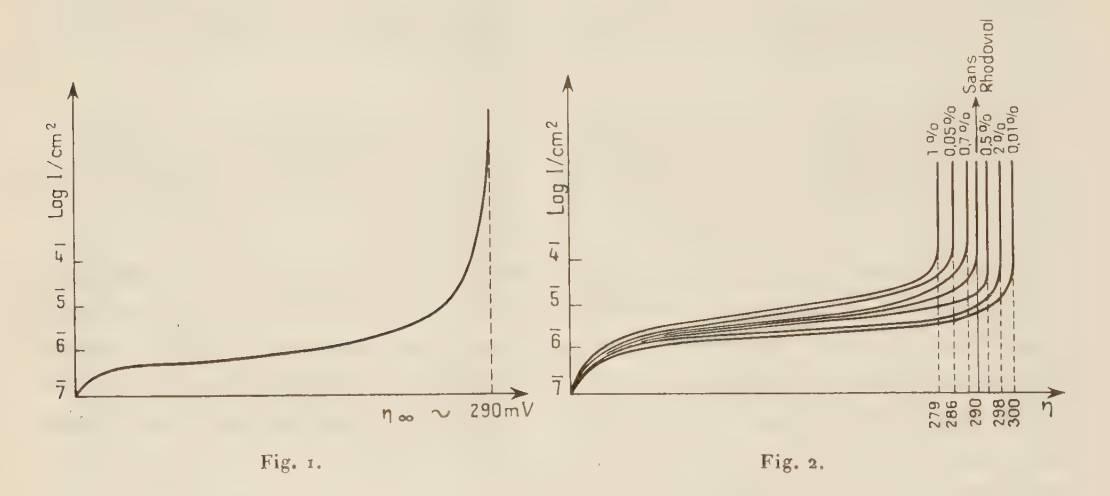


Fig. 1.

Fig. 2.

La courbe de surtension en fonction de la densité de courant a l'allure suivante (*fig.* 1).

Nous avons étudié aussi l'influence des macromolécules (alcool polyvinylique) sur la surtension du cuivre en solution d'acétate. Cette étude ne nous a pas permis de mettre en évidence d'une façon très nette l'action de l'alcool polyvinylique. Alors que dans le cas d'autres électrolytes tels que SO_4Cu, $(NO_3)_2Cu$, $(PO_4)_2Cu_3$ [1], nous avons observé un déplacement très net de la surtension limite, dans le cas de l'acétate les variations de η_∞ sont très faibles. Les courbes que nous avons tracées sont toujours très rapprochées, en voici quelques-unes (*fig.* 2).

Il semblerait qu'il y ait une faible augmentation de l'activité des ions Cu^{++} due à la déshydratation partielle de ces ions en présence d'alcool polyvinylique qui fixerait un grand nombre de molécules d'eau. Pour une concentration limite en alcool polyvinylique, cette action serait compensée par la formation d'associations acétate de cuivre-alcool polyvinylique-eau jusqu'à ce que la déshydratation devienne à nouveau prédominante.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 921, 1421 et 2058.

La seule conclusion que nous pouvons tirer de cette étude est que l'activité de l'ion Cu^{++} en solution d'acétate de cuivre n'est pas la même que dans les autres sels de cuivre. L'impossibilité même de mettre en évidence une action des macromolécules sur la surtension du cuivre en solution d'acétate appuie cette conception.

ÉLECTROCHIMIE. — *Études sur la dissociation des diacides aliphatiques normaux en solution organique.* Note (*) de Mlle **Marie-Louise Dondon**, présentée par M. Pierre Jolibois.

Le rapport entre les constantes d'ionisation K_1 et K_2 d'un diacide varie très largement avec la structure de l'acide considéré et avec le solvant utilisé. De simples considérations statistiques conduisent pour K_1/K_2 à la valeur 4; or ce rapport est en fait toujours supérieur à 4. Les théories proposées [1] n'avaient pas été soumises à un contrôle expérimental suffisant. C'est surtout l'influence du solvant qui est assez mal connue. En dehors de l'eau, on ne trouve que des résultats épars et souvent peu concordants [2].

J'ai entrepris des mesures systématiques sur ce problème. La présente Note réunit les résultats obtenus jusqu'ici avec la série presque complète des diacides normaux saturés possédant de 4 à 12 atomes de carbone, dans des solvants mixtes formés par les mélanges eau-méthanol et eau-éthanol (0, 20, 50 80 et 100 % en volumes).

Les mesures sont faites par titrage à 20°. Dans les solutions acides ($2{,}5.10^{-3}$ M), on verse une solution de soude ou d'alcoolate de sodium, et l'on suit la variation de pH au pHmètre, avec électrode de verre et électrode au calomel saturé.

L'allure des phénomènes observés est, dans tous les solvants, très analogue à ce qu'on avait observé dans l'eau. Si on emploie une représentation analogue à celle de Mac Innes [3] en portant les pK en fonction de $1/(n-1)$, n étant le nombre d'atomes de C, on obtient deux droites, l'une pratiquement horizontale représentant les pK_2, l'autre se rapprochant de la première lorsque n augmente (*fig.* 1). Les deux droites sont bien définies, si l'on excepte les alcools anhydres où la précision des mesures est insuffisante.

Les valeurs de $\Delta = pK_2 - pK_1$ diminuent lorsque n croît, sans pourtant atteindre pour $n = 12$ la limite théorique $0{,}6 = \log 4$, même dans l'eau où

(*) Séance du 25 janvier 1954.

(1) Bjerrum, *Z. Physik. Chem.*, 106, 1923, p. 219; Kirkwood et Westheimer, *J. Chem. Phys.*, 6, 1938, p. 506; Wynne-Jones, *Trans. Faraday Soc.*, 40, 1944, p. 99.

(2) Mizutani, *Z. Physik. Chem.*, 118, 1925, p. 318; Schwarzenbach, *Helv. chim. acta*, 16, 1933, p. 522.

(3) Mac Innes, *Principles of Electrochemistry*, 1939, p. 390.

les Δ sont plus petits que dans les solvants organiques. L'extrapolation pour $n = \infty$ fournit deux valeurs limites, $(pK_1)_0$ et $(pK_2)_0$, dont la différence Δ_0 est très proche de 0,6 pour l'eau, mais nettement plus élevée pour les autres solvants.

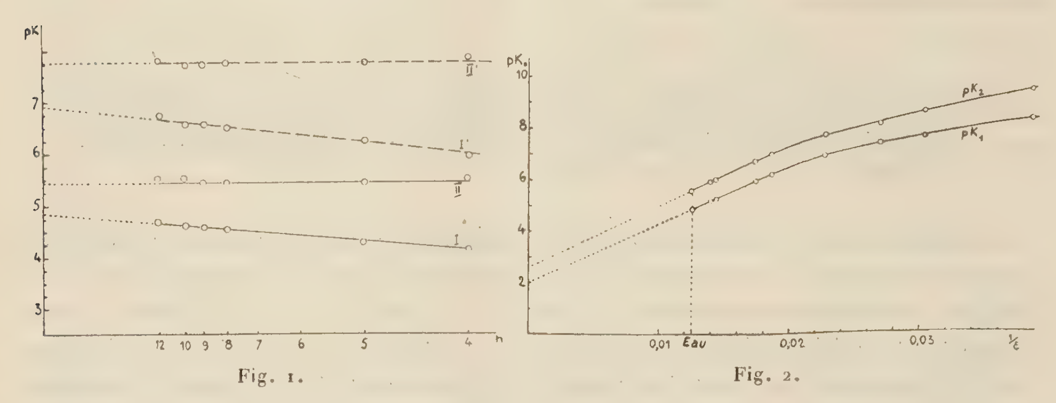


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Solvant : I et II; eau; I' et II', méthanol 80 %.

Pour comparer les solvants entre eux, on peut, pour un acide donné, porter les pK en fonction de $1/\varepsilon$, ε étant la constante diélectrique du solvant. On obtient des courbes assimilables à des droites pour les fortes valeurs de ε ($\varepsilon > 45$ environ), puis légèrement concaves vers l'axe des abscisses. Il est facile d'extrapoler ces courbes du côté où elles sont linéaires; on obtient ainsi des valeurs limites (pour $\varepsilon = \infty$), dont la différence est 0,6, quel que soit l'acide, avec une erreur inférieure à 10 %.

Le même couple de courbes a été tracé pour les valeurs limites $(pK_1)_0$ et $(pK_2)_0$ correspondant à $n = \infty$ (*fig.* 2). Il exprime l'effet de solvant, dépouillé de l'influence structurale d'un acide.

Ces résultats montrent que les diacides normaux saturés sont extrêmement analogues entre eux dès le terme en C_4, et que l'influence des solvants hydroxylés modifie peu les phénomènes observés dans l'eau. Les valeurs de Δ y sont plus élevées que dans l'eau, comme il fallait s'y attendre, conformément à l'expression de Bjerrum (1).

MÉTALLOGRAPHIE. — *Métallographie des alliages à base de cobalt et de carbures métalliques.* Note de M. **René Bernard** et Mlle **Colette Berger**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Jusqu'ici l'étude métallographique des alliages frittés à base de cobalt et de carbures métalliques durs a été conduite en s'inspirant des méthodes appliquées depuis longtemps à la métallographie des aciers. Presque toujours, on se contente de soumettre l'échantillon poli à l'action d'une solution basique de

ferricyanure ferrique ou à une oxydation électrolytique en bain alcalin. Les images obtenues sont souvent fort belles et permettent de reconnaître distinctement le contour des grains, mais elles présentent le grave inconvénient de ne pas différencier suffisamment les constituants et de ne pas permettre de les

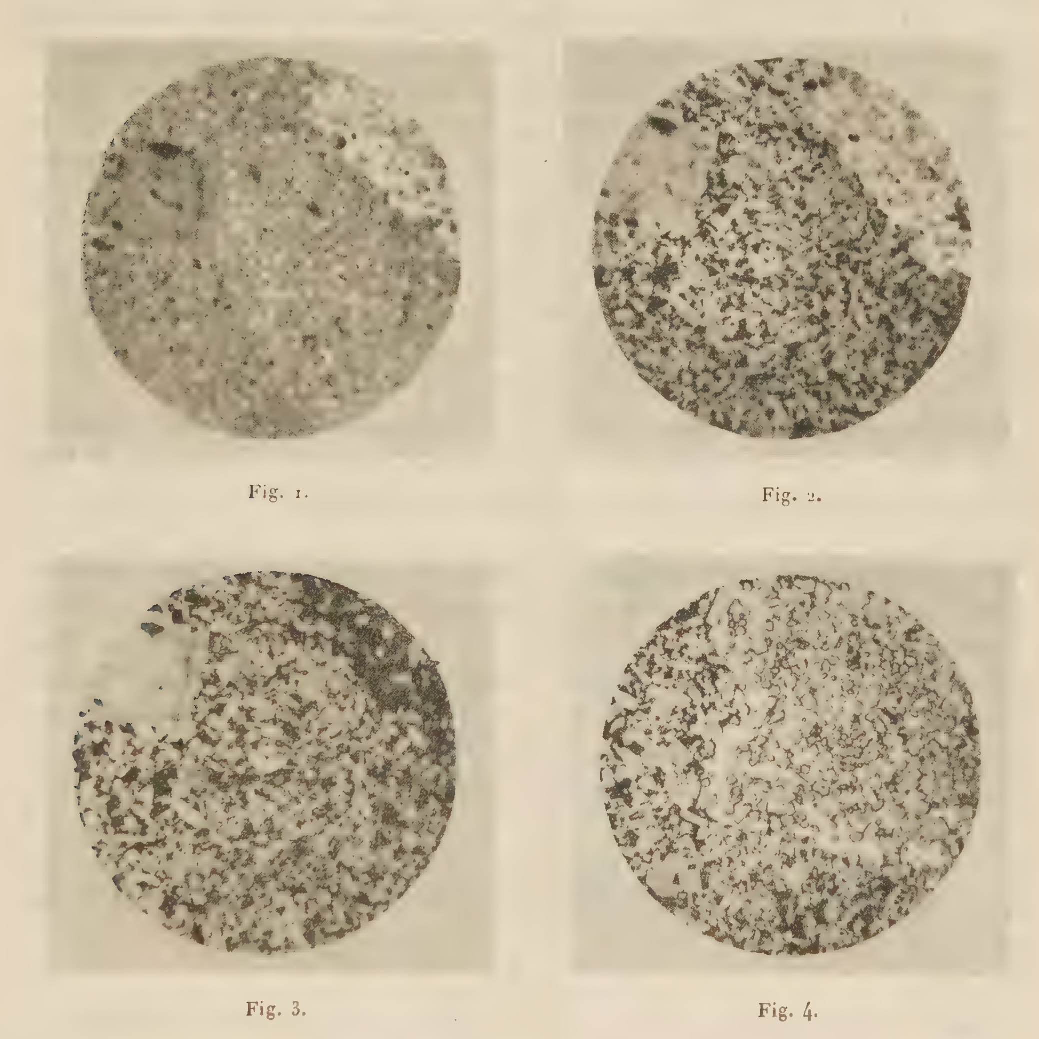


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 1. — Alliage à 10 % de cobalt poli, non attaqué.

Fig. 2. — Alliage à 10 % de cobalt attaqué 15 mn par HCl bouillant. La phase η reste insoluble.

Fig. 3. — Alliage à 10 % de cobalt après attaque HCl et persulfate d'ammonium bouillant dissolution de la phase η.

Fig. 4. — Alliage à 10 % de cobalt (5 % de TiC, reste CW) attaque au mélange $SO_4H_2 + H_2O_2$ bouillant 5 mn. La phase de solution solide TiC—WC donne des grains arrondis.

localiser avec certitude. Nous avons donc systématiquement recherché des réactifs susceptibles de dissoudre un seul des constituants de l'alliage en laissant les autres inattaqués.

L'échantillon (CW + Co 10 %), simplement poli au diamant et éclairé sous

une incidence convenable, présente l'aspect figure 1. La phase cobalt se présente sons l'aspect de petites inclusions brillantes. Les grains de carbure CW sont gris. Il semble qu'une ségrégation importante de cobalt occupe la partie droite en haut. La figure 2 représente la même région après une attaque de 15 mn à HCl bouillant. La liqueur d'attaque ne contient que du cobalt et des traces de fer. Les inclusions de cobalt (phase β) ont bien été dissoutes dégageant les contours des grains CW, mais la zone brillante en haut et à droite est intacte. Un nouveau traitement de 15 mn au persulfate d'ammonium bouillant dissout par contre totalement la phase brillante en entraînant quelques grains de CW inclus (*fig.* 3, en haut, à droite). Une analyse de la liqueur d'attaque montre qu'elle contient surtout du cobalt avec une proportion faible de CW. Une partie du cobalt contenu dans l'alliage se présente donc dans un état où il est insoluble dans HCl. Cette nouvelle phase est par contre soluble dans le persulfate d'ammonium. Il s'agit vraisemblablement d'un composé ternaire Co—W—C; peut-être de la phase η de Westgren (¹) ?

Un traitement oxydant par $SO_4H_2 + H_2O_2$ succédant à l'attaque chlorhydrique dissout très incomplètement la phase η. Il présente l'avantage de bien mettre en évidence les grains de carbure qui s'y trouvent inclus (*fig.* 4, au centre).

En poursuivant cette étude, nous avons mis en évidence une troisième phase η' moins brillante et plus difficilement observable que η. Elle est riche en cobalt mais insoluble à la fois dans HCl et le persulfate d'ammonium. Sans doute s'agit-il encore d'un composé ternaire semblable à ceux que Rautala et Norton ont mis en évidence aux rayons X (²). Cette question sera discutée autre part; notons simplement l'intérêt que présente dans l'étude métallographique des alliages frittés l'emploi de méthodes d'attaque sélectives. Dans l'exemple précité, cette méthode nous a permis non seulement de distinguer plus clairement les constituants principaux, mais également de démontrer que les plages brillantes prises pour des ségrégations de cobalt constituent en fait des phases distinctes η et η'.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude par la méthode des combinaisons linéaires des orbitales moléculaires des spectres des méthylpyrènes.* Note (*) de M. **Jean-Léon Masse**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons cherché à expliquer l'influence de la méthylation sur le spectre d'un hydrocarbure conjugué. Nous avons pris comme exemple le pyrène, et

---

(¹) V. Adelskold, A. Sundelin et A. Westgren, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **212**, 1933, p. 401.

(²) P. Rautala et J. T. Norton, *J. of Metals*, 1952, p. 1045.

(*) Séance du 8 mars 1954.

utilisé la méthode des combinaisons linéaires des orbitales moléculaires de J. S. Dewar [1], en traitant le méthyle suivant le procédé proposé par C. A. Coulson [2] : le méthyle, porté par un atome C_0 de l'hydrocarbure méthylé, est considéré comme formé d'un atome C_1 et d'un groupe d'atomes H_3 jouant le rôle d'un atome unique. Les paramètres caractéristiques sont

$$\alpha_{C_0} = \alpha_{C_1} = \alpha_{H_3} = \alpha_C > C_0 - C_1 \equiv H_3.$$
$$\beta_{C_0C_1} = \beta_{CC}, \qquad \beta_{C_1H_3} = b\,\beta_{CC}.$$

Le seul paramètre caractérisant le méthyle est donc b. Nous avons déterminé β_{CC} au moyen de la longueur d'onde du premier maximum d'absorption du pyrène, (3720 Å), et b à partir de la longueur d'onde du 3 méthyl-pyrène (3760 Å).

On trouve

$$b = 3{,}584, \qquad \beta_{CC} = 30.200\ \text{cm}^{-1}.$$

Tandis que pour le benzène : $\beta_{CC} = 18\,600\ \text{cm}^{-1}$, et pour le naphtalène : $\beta_{CC} = 25\,340\ \text{cm}^{-1}$ [3].

Soient y_j : les niveaux énergétiques de l'hydrocarbure RH non substitué avec l'unité $(-\beta_{CC})$;

y'_j : les niveaux énergétiques d'un dérivé méthylé RCH_3;

r : l'atome de l'hydrocarbure RH portant le méthyle.

$\Phi_j = \sum_{k=1}^{n} C_{jk}\Psi_k$ l'orbitale moléculaire de l'hydrocarbure RH correspondant au niveau y_j, les Ψ_k étant les n orbitales atomiques.

$\chi_j = C_{j,n+1}\Psi_{n+1} + C_{j,n+2}\Psi_{n+2}$ les orbitales moléculaires du méthyle ($j = n+1$, $n+2$), Ψ_{n+1} et Ψ_{n+2} étant les orbitales atomiques de C_1 et de H_3.

La méthode des combinaisons linéaires des orbitales moléculaires consiste à chercher, pour le dérivé méthylé, une fonction d'onde Φ de la forme :

$$\Phi = \sum_{j=1}^{n} a_j\Phi_j + \sum_{j=n+1}^{n+2} a'_j\chi_j$$

ce qui conduit, après remplacement de Φ dans l'équation de Schrödinger, à l'équation séculaire en y'_j :

$$y_j'^2 - y'_j \sum_{i=1}^{n} \frac{C_{ir}^2}{y'_j - y_i} - b^2 = 0$$

([1]) *Proc. of Camb. Phil. Soc.*, 45, 1949, p. 638.

([2]) *Proc. of. Phys. Soc.*, A, 65, 1952, p. 933.

([3]) D'après les longueurs d'onde données par Friedel et Orchin *Ultraviolet spectra of aromatic compounds*.

cette équation peut être résolue facilement par la méthode de Newton, en prenant comme valeurs de départ les niveaux y_j de l'hydrocarbure RH. Dans le cas des dérivés polyméthylés, un raisonnement analogue conduit à des équations et à des formules du même type.

Voici les résultats pour les longueurs d'onde λ correspondant à la première transition électronique, donc au premier maximum d'absorption :

Molécules	Valeurs expérimentales. (Å).	Valeurs calculées. (Å).
Pyrène	3720	–
3-méthylpyrène	3760	–
1-méthylpyrène	3748	3746
4-méthylpyrène	3740	3720
3.8-diméthylpyrène	3800	3800
3.10-diméthylpyrène	3800	3800
3.8.10-triméthylpyrène	3840	3840
3-4-diméthylpyrène	3780	3761

Les mesures ont été effectuées par Mlle M. de Clercq [4] dans le laboratoire de M. R. H. Martin à Bruxelles, sauf celle du 3.4-diméthylpyrène faite par M. J. Senders (travaillant dans le même laboratoire), et celle du 1 méthylpyrène tirée de l'atlas spectroscopique de Friedel et Orchin [3]. Il y a un doute au sujet du 3.10-diméthylpyrène qui est peut-être en réalité le dérivé 3.5. Les longueurs d'onde théoriques des deux dérivés seraient d'ailleurs égales à 1 Å près.

L'interprétation de ces résultats est assez facile. On peut observer en effet que l'expérience donne des variations de λ additives pour les méthylpyrènes (ce qui est normal étant donné que ces variations sont faibles).

Or la formule théorique pour les dérivés triméthylés (triméthylpyrènes) se réduit, en ne gardant que les termes de plus haut degré en $y_l^2 - b^2$, à

$$y'_l = y_l - \frac{y_l(C^2_{lp} + C^2_{lq} + C^2_{lr})}{y^l - b^2}.$$

Et on voit que l'on retrouve, théoriquement, l'additivité. b^2 étant déterminé pour une position 3 on comprend ainsi que les résultats des 3.8-diméthyl, 3.10-diméthyl et 3.8.10-triméthylpyrènes soient exacts.

Au contraire, pour les positions 1 et 4, un tel accord n'est plus certain. Il se trouve réalisé pour le 1-méthylpyrène. Mais pour le 4-méthylpyrène, la variation de λ trouvée est nulle; cela provient du fait que, en position 4, à cause de la symétrie de la molécule, C^2_{jr} est nul pour les niveaux de la première

(4) Communication privée.

transition, et la méthode ci-dessus ne donne pas de terme du premier ordre; elle ne convient donc pas.

On pourrait conclure en disant que les résultats sont assez encourageants, mais en se demandant si une autre méthode de perturbation, même très différente de la méthode appliquée ici, n'admettrait pas des solutions analogues.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le nitrate de l'iode trivalent.*

Note (*) de M. **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Pascal.

L'analyse des produits de décomposition par l'eau du nitrate d'iode formé en oxydant l'iode par l'acide nitrique à 99,6 % montre que le corps obtenu est le nitrate basique de l'iode trivalent $IONO_3$ et non le sel neutre $I(NO_3)_3$.

Plusieurs descriptions d'un nitrate d'iode obtenu par l'action de l'acide nitrique à 99,6 % sur l'iode ont été données ([1]), ([2]), ([3]). Le degré d'oxydation de l'iode contenu dans ce composé a été trouvé égal à $+3$ par Kappeler. Aucune autre analyse n'a été effectuée sur ces corps. Seules des hypothèses différentes font que certains auteurs le considèrent comme le nitrate neutre de l'iode trivalent tandis que d'autres, par analogie avec les « sulfates de Millon », le considèrent comme le sel basique du nitrate d'iode $IONO_3$.

Notre étude a pour but de trancher cette question en déterminant s'il s'agit du sel neutre ou basique.

L'iode finement pulvérisé est agité avec 50 à 100 fois son poids d'acide nitrique à 99,6 %. L'acide nitrique clair au début, commence à se troubler au bout de 30 s environ et un précipité jaune très volumineux se forme peu à peu. Au bout de 10 à 15 mn la réaction est terminée. Le précipité est alors filtré sur verre fritté à l'abri de l'humidité.

Le précipité recueilli est imprégné d'acide nitrique, que nous n'avons pu complètement éliminer; l'acide nitrique attaque les solvants organiques et la chaleur produite détruit le nitrate.

En séchant le précipité sous vide sur de la soude en paillettes nous avons cependant diminué la quantité d'acide nitrique absorbée par le précipité.

Initialement nous avons supposé que la formule du corps était soit $I(NO_3)_3$, soit $IONO_3$. La décomposition par l'eau se faisait donc suivant l'une des deux équations :

$$5I(NO_3)_3 + 9H_2O \rightarrow I_2 + 3HIO_3 + 15HNO_3, \qquad 5IONO_3 + 4H_2O \rightarrow I_2 + 3HIO_3 + 5HNO_3.$$

Le rapport I_2/HIO_3 est le même dans les deux cas et a pour valeur 1/1,5 tandis que la quantité d'acide nitrique formée est trois fois plus forte pour le nitrate

(*) Séance du 8 mars 1954.

([1]) Millon, *Ann. de Chimie*, (3), 12, 1844, p. 336.

([2]) Kammerer, *Jour. fur Prak. Chem.*, (1), 83, 1861, p. 65.

([3]) H. Kappeler, *Berich.*, 44, 1911, p. 3496.

neutre que pour le nitrate basique. En tenant compte du fait que l'acide nitrique solvant n'est pas complètement éliminé, nous devons trouver dans nos mesures, dans tous les cas plus d'acide nitrique que la quantité provenant de la décomposition du corps.

D'après les poids moléculaires des nitrates neutre et basique nous voyons que :

1 g de $I(NO_3)_3$ doit donner 0,1622 g d'iode libre, 0,3373 g d'acide iodique;

1 g de $IO(NO_3)$ doit donner 0,2477 g d'iode libre, 0,5141 g d'acide iodique.

Sur une prise d'essai (pesée par différence) nous avons

1° vérifié la valeur du rapport $(I_2/IO_3) = (1/1,5)$;

2° déterminé la quantité d'iode libérée, la quantité d'acide iodique et l'acidité de la solution.

D'après les équations de décomposition nous avons calculé qu'un centimètre cube d'iode libre correspond à 0,05123 g de $IONO_3$ et 0,07823 g de $I(NO_3)_3$.

Ces chiffres multipliés par le nombre de centimètres cubes d'iode 0,1 N obtenus par le dosage de l'iode libre, nous donneront le poids de $IONO_3$ ou de $I(NO_3)_3$ présents initialement.

D'autre part la quantité d'acide nitrique présente est calculée par différence entre l'acidité totale et la quantité d'acide iodique. Or nous avons vu que la quantité d'acide nitrique formée est trois fois plus forte pour le nitrate neutre que pour le nitrate basique.

Nous avons pensé, que dans le cas du sel basique, malgré la présence d'un peu d'acide nitrique absorbé, la totalité de l'acide nitrique dosée ne devrait pas dépasser celle correspondant à la décomposition du sel neutre. En effet pour dépasser cette quantité il faudrait que chaque molécule de nitrate basique absorbe plus de deux molécules d'acide nitrique. Dans les préparations mises sous vide sur soude en paillettes nous avons trouvé moins d'acide nitrique que celui correspondant à la décomposition du sel neutre.

Résultats : A 1,1627 g de prise d'essai correspondent : 18,6 cm³ d'iode libre 0,1 N; 107,15 cm³ d'acidité totale 0,1 N; 167,85 cm³ d'acide iodique dosé par iodométrie (1/6 de molécule d'acide iodique correspond à 27,97 cm³ d'acide iodique 0,1 N)

$$\frac{\text{iode libre}}{\text{acide iodique}} = \frac{1}{1,504} \qquad \left(\text{théorique } \frac{1}{1,5}\right)$$

Ce rapport montre bien qu'il s'agit d'iode trivalent.

Les quantités d'iode libre et d'acide iodique correspondent à 0,9529 g de $IONO_3$. L'acidité restante après déduction de l'acide iodique et de l'acide nitrique formés par 0,9529 g de $IONO_3$ représente 0,2059 g d'acide nitrique libre. La quantité initiale de nitrate d'iode telle qu'elle résulte de l'analyse augmentée de l'acide nitrique libre donnent 1,1588 g. Notre prise d'essai étant de 1,1627 g, la différence est de 0,0039 g ce qui est compatible avec les erreurs expérimentales.

Autres résultats :

Prise d'essai (en g).	La décomposition par l'eau donne en cm³ N/10			Rapport				Prise d'esssai
	I libre.	HIO_3.	Acidité.	I/HIO_3.	$IONO_3$.	HNO_3.	$IONO_3$ + HNO_3.	— ($IONO_3$ + HNO_3 dosés).
1,3405..	16,70	25,25	142,35	1/1,511	0,8555	0,4778	1,3303	0,0102
0,8256..	11,60	17,77	82,35	1/1,532	0,5943	0,2242	0,8185	0,0071
0,9926..	13,80	21,00	98,20	1/1,521	0,7070	0,2691	0,9761	0,0165

En conclusion : l'oxydation de l'iode par l'acide nitrique à 99,6 % conduit au sel basique du nitrate de l'iode trivalent $IONO_3$ et non au sel neutre $I(NO_3)_3$.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Précisions sur quelques dérivés hydroxy-butyriques.* Note (*) de M. **René Rambaud** et Mlle **Suzanne Ducher**, présentée par M. Marcel Delépine.

Glattfeld [1] prépare l'hydroxy-3 butanolide par double décomposition entre CNK et le chloro-1 propanediol, opération suivie d'un traitement long et compliqué à la baryte puis à l'acide sulfurique. Il passe, le cas échéant, de l'hydroxy-olide au buténolide, par déshydratation à l'aide d'anhydride phosphorique, au sein du dioxane.

Il est possible de simplifier les opérations décrites par Glattfeld en substituant, à la baryte et à l'acide sulfurique, respectivement la soude et l'acide chlorhydrique. Un entraînement de l'ammoniac à chaud par un rapide courant d'air, deux ou trois filtrations, aisées, de seul chlorure de sodium, après concentration des eaux et addition d'alcool, sont d'une efficacité suffisante pour founir un jus brun, exempt d'acide minéral et distillable pratiquement sans résidu et sans décomposition. Le rendement en lactones brutes est élevé et celles-ci — l'hydroxylactone et l'olide éthylénique sont simultanément produites, avec prédominance de la première — sont séparées sans peine par rectification.

110 g de chloro-diol donnent, par exemple 75 g de distillat brut, séparable en 19,5 g d'énolide et 43 g d'hydroxy-lactone ($\rho = 23$ et 42 % ; Glattfeld : $\rho = 23$ et 28 %).

Le *dihydroxy-3.4 butane nitrile* ($C_4H_7O_2N$), intermédiaire évident entre les réactifs initiaux et les olides obtenus, peut s'isoler par extraction des eaux au perforateur à éther, avant tout traitement alcalin. Il n'avait pas encore été décrit. Liquide très soluble dans l'eau, peu dans l'éther, il bout à 161-163° sous 4 mm et ses constantes sont approximativement les suivantes : $d = 1,216$, $n = 1,468$ à 18° (RM 23,10 pour 23,54). Sa rectification parfaite n'a pu être

(*) Séance du 8 mars 1954.

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 3164.

réalisée en raison de sa haute température d'ébullition, et les dosages indiquent un léger défaut d'azote. Il fournit un dibenzoate cristallisé F 76,5° (analyse correcte pour C, H et N).

On ne retire des eaux qu'une fraction de nitrile, inférieure à la quantité théorique (13 à 21 g, au lieu de 50,5 g, soit $\rho = 25$ à 40 %). Une autre fraction ne peut échapper à l'hydrolyse au cours de la préparation. Elle s'est altérée en le sel d'ammonium du dihydroxy-3.4 butanoïque. Un traitement approprié, à la soude et à l'acide chlorhydrique, tel que celui auquel fait allusion le début de cette Note, en isole un mélange des deux lactones attendues, avec un rendement appréciable, qui accroît sensiblement le bilan de l'opération (9 à 21 g en lactones brutes au total, soit $\rho = 17$ à 41 %).

Les déshydratations, déjà réalisées par divers auteurs et nous-mêmes, soit sur les chloro-4 hydroxy-3 butanoates, soit sur l'hydroxy-3 butanolide, pouvaient laisser l'espoir d'atteindre, au départ du nitrile dihydroxylé soit un des nitriles hydroxy-crotoniques, soit une substance isomère (époxy-nitrile, nitrile-aldéhyde). Divers essais, faisant appel à SO_4H_2, P_2O_5, SiO_2, $MgCO_3$, dans des conditions variées, ne nous ont pas encore permis de conclure : une décomposition du produit organique semble constamment être le résultat essentiel; seuls, des volumes infimes de liquides distillent et leur complexité parait considérable. Il ne nous a pas été donné, en tous cas, d'y déceler la présence assurée du nitrile hydroxy-4 crotonique *trans* de Van Dormael [2].

Le *dihydroxy*-3.4 *butane amide* ($C_4H_9O_3N$), intermédiaire également entre le nitrile et l'acide 3.4-hydroxybutyrique n'est isolable à aucun stade de la préparation. Il ne nous a pas davantage été donné de l'obtenir par hydrolyse ménagée, à partir du nitrile. Par contre, la technique de Gäzi et Reichstein [3], appliquée à l'hydroxylactone nous y a aisément conduit. Il est cristallisé, très soluble dans l'eau et l'alcool, peu dans l'éther et fond à 89,5-90° (analyse correcte pour C, H et N).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur l'absorption ultraviolette des composés éthyléniques et acétyléniques*. Note [*] de M. **Panos Grammaticakis** et Mlle **Janine Chauvelier**, présentée par M. Marcel Delépine.

En vue de préciser les relations entre les absorptions dans l'ultraviolet moyen et le visible des composés éthyléniques et acétyléniques [1], nous avons mesuré l'absorption de certaines de ces substances. La présente Note contient quelques

---

(2) *Mém. Acad. Roy. Belg.*, 20, fasc. 4, 1945.

(3) *Helv. Chem. Acta*, 20, 1298, 1937.

(*) Séance du 1er mars 1954.

(1) Ch. Prévost, P. Souchay et J. Chauvelier, *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. 715.

résultats de ces recherches concernant plus particulièrement des composés éthyléniques aromatiques de forme (I) et (II), et les composés acétyléniques correspondants (I′) et (II′) dans lesquels :

$$Y = H,\ COOH,\ CO{-}CH{=}CH{-}C_6H_5,$$
$$Y' = H,\ COOH,\ CO{-}C{\equiv}C{-}C_6H_5,$$
$$Y'' = H,\ CO{-}CH{=}CH{-}C_6H_2(CH_3)_3\text{-}2.4.6$$
$$Y''' = H,\ CO{-}C{\equiv}C{-}C_6H_2(CH_3)_3\text{-}2.4.6.$$
$$\underset{(I)}{C_6H_5{-}CH{=}CH{-}Y}, \qquad \underset{(I')}{C_6H_5{-}C{\equiv}C{-}Y'},$$
$$\underset{(II)}{2.4.6\text{-}(CH_3)_3C_6H_2{-}CH{=}CH{-}Y''}, \qquad \underset{(II')}{2.4.6\text{-}(CH_3)_3C_6H_2{-}C{\equiv}C{-}Y'''}.$$

Sur la figure 1 sont tracées les courbes des solutions alcooliques de : styrolène ([2]) (courbe 1, N/10, N/100, N/1 000), phénylacétylène (courbe 2 N/50, N/500, N/5 000), acide cinnamique ([2]) F 137° C (courbe 3, N/1 000, N/10 000), acide phénylpropiolique (courbe 4, N/100, N/1 000, N/10 000), dibenzylidène-acétone ([3]) (courbe 5, N/2 000, N/20 000) et *bis*-phénéthynylcétone (courbe 6, N/200, N/2 000, N/20 000).

La figure 2 donne les courbes des solutions alcooliques de : mésityléthylène (courbe 1, N/50, N/500, N/5 000), mésitylacétylène ([4]) (courbe 2, N/50, N/500, N/5 000), *bis*-mésityléthénylcétone ([5]) (courbe 3, N/1 000 et N/10 000) et *bis*-mésityléthynylcétone (courbe 4, N/2 000, N/20 000).

L'examen de ces courbes montre que le passage des composés éthyléniques : $C_6H_5{-}CH{=}CH{-}Y$ aux composés acétyléniques correspondants $C_6H_5{-}C{\equiv}C{-}Y'$, s'accompagne d'un effet batho- et hyper-chrome assez important, sans changement dans la forme des courbes.

Par contre, les courbes des substances correspondantes de forme :

$$2.4.6{-}C_6H_2(CH_3)_3{-}CH{=}CH{-}Y'' \quad \text{et} \quad 2.4.6{-}(CH_3)_3C_6H_2{-}C{\equiv}C{-}Y'''$$

sont voisines, ces dernières ayant leurs maxima d'absorption les plus intenses, plus forts et faiblement déplacés vers le visible par rapport aux éléments correspondants des premières.

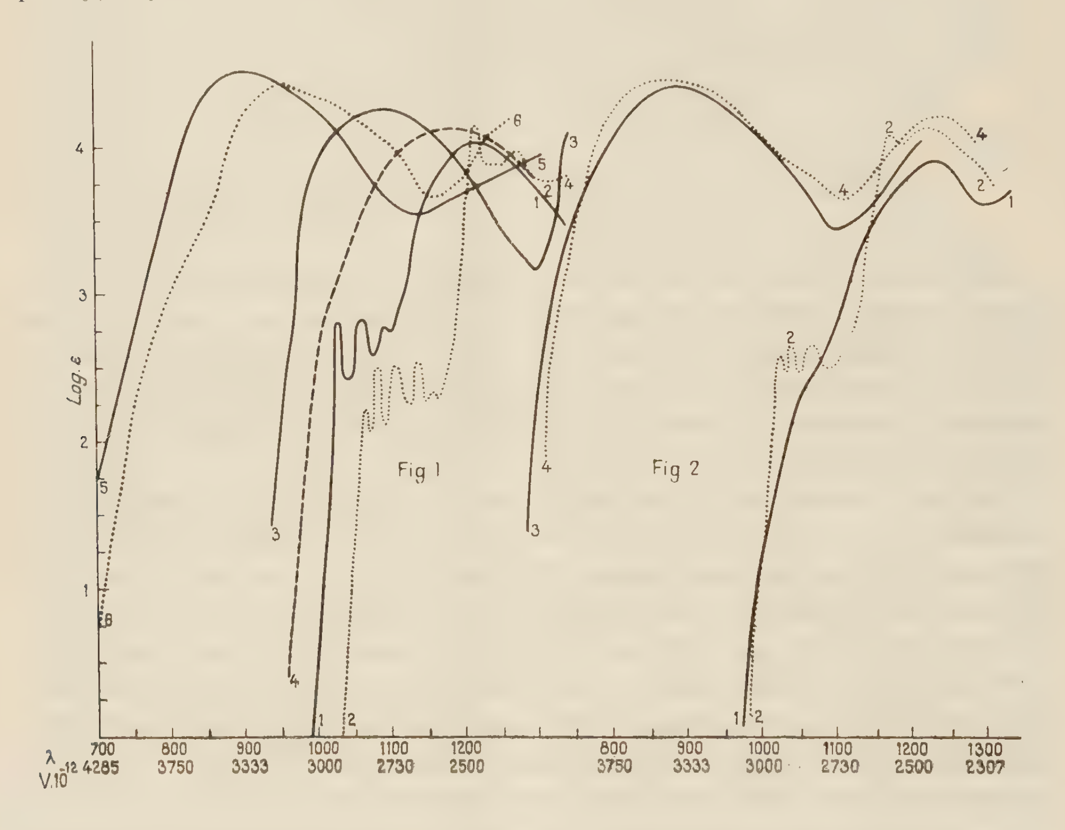
([2]) GRIGNARD, *Traité de Chimie Organique*, 2, p. 95-97.

([3]) GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chim.*, 20, 1953, p. 865.

([4]) Les bandes B les plus intenses du phénylacétylène et du mésitylacétylène sont doubles, tandis que les bandes correspondantes du phényléthylène et du mésityléthylène sont simples, dans les conditions expérimentales utilisées. Les énoncés sur les rapports spectraux entre ces composés, éthyléniques et acétyléniques ne sont évidemment valables que pour les éléments moyens de ces bandes doubles.

([5]) Cette cétone (F 172° C) a été obtenue par traitement en milieu alcalin de l'acétone avec le mésitylaldéhyde, lui-même préparé par action de l'orthoformiate d'éthyle sur le bromure de mésitylmagnésium.

On peut rattacher cette différence du comportement spectral des substances des figures 1 et 2, au fait que l'orthométhylation (et, plus généralement, certaines orthosubstitutions) des phénylacétyléniques se traduit par un effet bathochrome et hyperchrome, tandis que l'orthométhylation des substances phényléthyléniques correspondantes produit un effet hypso- et hypo-chrome.



Il est du reste à remarquer que les différences entre les effets d'orthoalcoylation du phénylacétylène et du styrolène sont, dans une certaine mesure, analogues à celles observées entre les effets d'orthoalcoylation de l'azobenzène (6) et de certains dérivés azotés du benzaldéhyde [phénylhydrazone (7), etc.].

Il est à noter encore, que les rapports ci-dessus entre les absorptions des composés éthyléniques et acétyléniques correspondants peuvent être utilisés pour obtenir, dans certains cas, des indications sur les principaux caractères spectraux des substances acétyléniques à partir des caractères des composés éthyléniques correspondants ou des composés spectralement apparentés (dérivés azotés des arylaldéhydes, etc).

En résumé, les composés phényléthyléniques étudiés sont plus absorbants

(6) Grammaticakis, *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. 955.
(7) Grammaticakis, *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. 970.

que les acétyléniques correspondants, exception faite pour les dérivés phénylacétyléniques orthoalcoylés qui sont légèrement plus absorbants que les éthyléniques correspondants. Une étude du domaine de validité de ces résultats est en cours.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques réactions des alcoyl-2 cyano-2 cyclopentanones.* Note de M. **Lucien Gouin**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les alcoyl-2 cyano-2 cyclopentanones sont hydrolysées par SO_4H_2 à 50 %, en donnant les cyclopentanones substituées. Traitées par NO_3H concentré, elles conduisent aux acides glutariques α-substitués, tandis que la soude les transforme en acides adipiques α-substitués.

Dans une précédente Note [1], nous avons décrit quelques dérivés C-alcoylés de la cyano-2 cyclopentanone. Comme l'ont signalé Auwers et Enbergs [2], dans l'étude des dérivés de la cyano-2 cyclohexanone, les halogénures d'alcoyle réagissent sur le dérivé sodé de la cyano-2 cyclopentanone, en donnant un mélange, en proportions variables, de dérivés O- et C-alcoylés.

```
                                                  /R
                                CH2—CH2—CH2—C
                                |            |  \C≡N        (I)
             /Na           ↗    |            |
CH2—CH2—CH2—C        RX        |____________C=O
|           |  \C≡N     ↘
|           |               CH2—CH2—CH2—C—C≡N
|___________C=O                 |           ||              (II)
                                |___________C—O—R
```

Nous avons constaté, suivant la nature de l'halogénure d'alcoyle mis en jeu, que la proportion du dérivé C-alcoylé croît avec la mobilité de l'halogène, avec sa masse moléculaire et avec la diminution du nombre d'atomes de C du radical substitué. Mais, de la ramification du radical, on ne peut encore tirer aucune loi générale.

Nous indiquons quelques proportions des dérivés C-alcoylés, dosés à l'aide d'une solution tétrachlorocarbonique de brôme.

RX.	Isomère (I) (%).	RX.	Isomère (I) (%).	RX.	Isomère (I) (%).
$I—CH_3$	98		–	–	–
$I—C_2H_5$	90	$Br—C_2H_5$	67	–	–
$I—C_4H_9n$	72	$Br—C_4H_9n$	60		–
–	–	–	–	$Cl—CH_2—C_6H_5$	98

(1) O. Riobé et L. Gouin, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1889.

(2) Auwers, *Ber. d. chem. Gesells*, 61, 1928, p. 415; Auwers et Enbergs, *Ber. d. chem. Gesells*, 65, 1932, p. 828.

En séparant les isomères O- et C-alcoylés par l'intermédiaire des semicarbazones, nous avons préparé :

— la *semicarbazone* de *l'éthyl-2 cyano-2 cyclopentanone* ($C_9H_{14}N_4O$), F 233°, trouvé %, N 28,90; calculé %, N 28,86;

— la *semicarbazone* de *la benzyl-2 cyano-2 cyclopentanone* ($C_{14}H_{16}N_4O$), F 205°, trouvé %, N 21,80; calculé %, N 21,87.

Le groupement —C≡N des dérivés de la cyano-2 cyclopentanone, comme celui de tous les nitriles β-cétoniques, est difficilement hydrolysable (3); cependant, en chauffant ces dérivés pendant 10 h, au bain-marie bouillant, avec un grand excès d'acide sulfurique à 50 %, nous avons isolé les alcoyl-2 cyclopentanones, avec des rendements moyens de 60 %, et identifié leurs semicarbazones. Les constantes trouvées sont en accord avec celles données par les auteurs, à l'exception du point de fusion de la semicarbazone de la cyclopentanone.

(Formule : cycle CH_2—CH(R)—C=O—CH_2—CH_2)

R.	$É_{760}$ (°C).	Point de fusion des semicarbazones (°C). Trouvé.	Littérature.
H	128-129	224	217
CH_3	139-140	188 (déc.)	187,2 (déc.)
C_2H_5	159-160	188	187

Les alcoyl-2 cyano-2 cyclopentanones chauffées avec NO_3H concentré bouillant, conduisent, avec des rendements de 90 %, aux acides glutariques α-substitués.

$$CH_2—CH_2—CH_2—C(R)(C≡N)—C=O \xrightarrow{NO_3H} HOCO—CH_2—CH_2—CH(R)—COOH$$

Nous avons ainsi isolé, après évaporation de l'acide nitrique, l'acide glutarique (R = H) F 97°, et l'acide α-méthylglutarique (R = CH_3) F 78°.

En traitant les alcoyl-2 cyano-2 cyclopentanones par un gros excès d'une solution de soude environ 12 N, jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniac, on précipite, après acidification, les acides adipiques α-substitués avec des rendements quantitatifs. Cette propriété a été indiquée pour les nitriles β-cétoniques (3).

$$CH_2—CH_2—CH_2—C(R)(C≡N)—C=O \xrightarrow{NaOH} HOCO—CH_2—CH_2—CH_2—CH(R)—COOH$$

(3) WALTHER et SCHICKLER, *J. prakt. Chem.*, 55, 1897, p. 305.

Nous avons ainsi identifié : l'acide adipique (R=H) F 150°, l'acide α-méthyl-adipique ($R=CH_3$) F 62°; l'acide α-allyladipique ($R=CH_2-CH=CH_2$) F 59° et l'acide α-benzyladipique ($R=CH_2-C_6H_5$) F 117°, dont les constantes sont en bon accord avec celles données dans la littérature.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation des cyclanones avec le formaldéhyde.* Note de MM. **Jean Colonge**, **Jacques Dreux** et **Henri Delplace**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans certaines conditions, les cyclanones se condensent avec le formaldéhyde pour donner des δ-dicétones. La constitution et les propriétés de la dicétone dérivée de la cyclohexanone sont examinées.

Dans une précédente Note [1], nous avons signalé que le formaldéhyde (utilisé sous forme de « trioxyméthylène ») réagit sur les cétones aliphatiques du type $R.CH_2.CO.CH_3$ en donnant des cyclohexénones substituées par suite de la déshydratation de la δ-dicétone devant intermédiairement se former, mais non isolée jusqu'ici.

Désirant étendre cette réaction aux cyclanones, nous avons constaté qu'en traitant la cyclopentanone, la cyclohexanone et la *p*-méthyl-cyclohexanone par le trioxyméthylène, en présence de potasse méthyl-alcoolique, nous obtenions les δ-cétones bicycliques correspondantes (I), (II), (III), ce qui est en accord avec l'observation de Décombe [2] sur la réaction du formol avec l'α-tétralone.

Nous avons aussi reconnu que la cyclohexanone réagit sur l'*o*-méthylolcyclohexanone (IV), cétol résultant de la condensation du trioxyméthylène sur la cyclohexanone, pour donner également le *dicyclohexylone*-2.2′ *méthane* (II); le mécanisme de formation des δ-dicétones est ainsi établi.

Par contre, en condensant l'*o*-méthylolcyclohexanone (IV) avec la méthyl-éthylcétone, la δ-dicétone (V) n'est pas isolable et l'on obtient directement son produit de déshydratation la *méthyl*-3 *octahydronaphtalène one*-2 (VI), identique à celle formée par action de la cyclohexanone sur la méthyl-2 butène-1 one-3 [3].

La constitution de la cétone (II) est établie par sa réduction en *dicyclohexylméthane* (VII); l'hydrogénation de (II), sur nickel Raney, conduit non pas au δ-glycol bisecondaire, mais à un α-glycol bitertiaire le *dihydroxy*-11.12 *dodécahydrofluorène* (VIII).

Le glycol (VIII) se déshydrate facilement en *époxy*-11.12 *dodécahydrofluorène* (IX), réhydratable en deux α-glycols bitertiaires isomères dont l'un est

---

(1) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1504.

(2) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1991.

(3) *Bull. Soc. Chim.*, 19, 1952, p. 47.

identique à (VIII); ces deux glycols sont probablement des isomères baeyériens. L'époxyde (IX) est déshydrogéné par chauffage avec du soufre en *xanthène* (X).

(I) (II) (III)

(IV) (V)

(VI)

(VII) (VIII) (IX)

(X)

Méthylol-2 cyclohexanone-1 $C_7H_{12}O$ (IV). — Se forme avec un rendement de 60 % ; liquide, $É_{4,5}$ 87°; d_4^{19} 1,070; n_D^{19} 1,4780. *Semicarbazone*, F 144°.

Dicyclohexylone-2.2' méthane $C_{13}H_{20}O_2$ (II). — Rdt 68 % ; solide, F 58° (éther de pétrole). *Disemicarbazone*, F 223°. *Dioxime*, F 150° (alcool à 60 %).

Dicyclohexylméthane (VII). — La cétone (II) est transformée en dihydrazone qui est décomposée en présence de potasse dans le triéthylèneglycol selon Huang et Milon ([4]). Liquide, $É_{755}$ 245-248°; d_4^{18} 0,882; n_D^{18} 1,4785.

Dihydroxy-11.12 dodécahydrofluorène $C_{13}H_{22}O_2$ (VIII). — Solide, F 138°; (alcool à 80 %).

([4]) *J. Amer. Chim. Soc.*, 68, 1946, p. 2487.

Époxy-11.12 *dodécahydrofluorène* $C_{13}H_{18}O$ (IX). — Déshydratation de (VIII) par l'acide phosphorique; liquide, $É_{18}$ 140-141°; $d_4^{25,5}$ 1,012; $n_D^{25,5}$ 1,5160. En présence d'eau, d'acétone (solvant) et d'une trace d'acide sulfurique conduit à deux glycols cristallisés isomères dont l'un F 138° identique à (VIII), l'autre F 121° et dans les proportions de huit parties du premier pour une partie du second.

Xanthène (X). — L'époxyde (IX) est chauffé avec la quantité théorique de soufre entre 200 et 230° pendant 8 h, puis on distille en recueillant entre 130 et 150° sous 10 mm. Le distillat solide est recristallisé dans l'alcool. Solide, F 101°,5.

Les détails et résultats analytiques seront publiés dans un autre recueil.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de triesters d'acides gras à doubles liaisons conjuguées.* Note de M. **Pierre Sigwalt**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Ce travail a pour but de préparer des esters non saturés purs, modèles simples de ceux qui existent dans les huiles siccatives, en vue de l'étude de leur polymérisation.

Trisorbate de glycérol ($C_{21}H_{26}O_6$).

$$\begin{array}{l} CH_2O\ -CO-CH{=}CH-CH{=}CH-CH_3 \\ | \\ CH-O-CO-CH{=}CH-CH{=}CH-CH_3 \\ | \\ CH_2O\ -CO-CH{=}CH-CH{=}CH-CH_3 \end{array}$$

L'estérification directe du glycérol échoue par suite d'une polymérisation rapide de l'acide sorbique à la température où la réaction commence ([1]). L'ester a été préparé à partir du chlorure d'acide, en présence de pyridine qui, fixant l'acide chlorhydrique libéré, protège les doubles liaisons. La réaction doit être effectuée sur une solution homogène refroidie et en atmosphère d'azote.

L'acide sorbique a été préparé à partir du crotonaldéhyde et de l'acide malonique ([2]) et le chlorure par action du pentachlorure de phosphore sur l'acide ([3]).

A une solution de 0,10 mol/g de glycérol dans 40 cm³ de pyridine et 150 cm³ de tétrahydrofuranne, on ajoute progressivement en agitant vigoureusement 0,45 mol de chlorure de sorbyle (excès 50 %) à la température d'environ 0°.

([1]) Drinberg et Blagouravova, *J. chim. Org. U. R. S. S.*, 7, 1940, p. 388.

([2]) Allen et Van Allan, *Org. Syntheses*, 24, 1944, p. 92.

([3]) Doebner et Wolff, *Ber.*, 34, 1901, p. 2221.

Après avoir agité environ 5 heures, le complexe chlorure d'acide-pyridine en excès est détruit par 1000 cm^3 d'eau et le mélange est extrait à l'éther.

Une évaporation suivie d'une cristallisation sépare une partie du chlorhydrate et du sorbate de pyridine présents. Le filtrat est alors évaporé complètement. L'acide sorbique et les sels restants, ainsi que divers dérivés chlorés, sont éliminés par distillation à 110° sous 1/100 mm Hg. L'extraction à l'éther du résidu provenant d'une polymérisation partielle permet d'obtenir un mélange de di et surtout de trisorbate monomères avec quelques dérivés chlorés.

Le trisorbate, cire jaune clair, peut être séparé par chromatographies successives de la solution éthérée.

	Indice				
	de Saponification. (I. S.).	d'acide (I. A.).	d'ester (I. E.).	C.	H.
Théorie $C_{21}H_{26}O_6$	449	0	449	67,4	6,95
Trouvé	449	1	448	67,4	7,09

Trisorbate de triéthanolamine $C_{24}H_{33}O_6N$:

$$N(CH_2-CH_2O-CO-CH=CH-CH=CH-CH_3)_3.$$

Il a été préparé suivant une méthode analogue à celle déjà employée par nous pour la préparation du triméthacrylate de triéthanolamine ([4]).

Une solution de 1/10e de molécule-gramme de triéthanolamine dans 100 cm^3 de tétrahydrofuranne, refroidie dans de la glace, est traitée par 1/10e de molécule-gramme de chlorure de sorbyle. Des cristaux blancs du chlorhydrate de monosorbate de triéthanolamine se forment avec un fort dégagement de chaleur. On envoie ensuite un courant d'ammoniac sec en continuant à refroidir. L'acide chlorhydrique est progressivement déplacé de son sel de triéthanolamine. Au bout de 1 h environ, il s'est formé une suspension de chlorure d'ammonium dans une solution de monosorbate. Après essorage, la même opération est reprise sur le monosorbate, ce qui donne le disorbate; une troisième opération conduit finalement au trisorbate.

Le produit impur, recristallisé plusieurs fois dans la tétrahydrofuranne ou l'acétone, donne des cristaux blancs. F 49° 2-49° 5.

	I. S.	I. A.	I. E.	C.	H.	N.
Théorie $C_{24}H_{33}O_6N$	390	0	390	66,85	7,65	3,25
Trouvé	390	0	390	66,85	7,72	3,24

Triéléostéarate de triéthanolamine — $C_{60}H_{99}O_6N$:

$$N[CH_2-CH_2O-CO-(CH_2)_7-(CH=CH)_3(-CH_2)_3-CH_3]_3.$$

([4]) P. Sigwalt, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2294.

Il a été obtenu par estérification directe de la triéthanolamine sous pression réduite, à température inférieure à 200° pour éviter la polymérisation de l'acide éléostéarique. L'acide α-éléostéarique a été préparé par saponification de l'huile de bois de Chine et recristallisé plusieurs fois jusqu'à pureté (5).

Le mélange des quantités correspondantes d'acide et de triéthanolamine (avec excès d'acide de 2 à 3 %), est chauffé sous pression de 5 mm de Hg dans un faible courant d'azote pur pour éliminer toute trace d'oxygène, jusqu'à ce que la quantité théorique d'eau ait été recueillie dans des pièges à neige carbonique.

Il ne faut pas chauffer rapidement à trop haute température pour éviter la distillation de l'acide libre. On peut chauffer successivement par exemple 1 h à 160°, puis 2 h à 180°, 1 h à 190° et pour finir 1/2 h à 200°. Le savon de triéthanolamine qui se forme au début se transpose ensuite en ester avec élimination d'eau. On obtient une huile transparente jaune clair, qui s'oxyde rapidement à l'air. Elle est purifiée par cristallisations dans l'acétone à —50°, ou mieux par chromatographie sur alumine.

	I. S.	I. A.	I. E.	C.	H.	N.
Théorie $C_{60}H_{99}O_6N$	181	0	181	77,50	10,65	1,51
Trouvé	181	0	181	77,52	10,90	1,68

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation et le dosage des dimères de cétènes dérivés des acides aliphatiques normaux à longue chaîne.* Note de M. **Salomon Piekarski**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Préparation des dimères de cétènes dérivés des acides caprylique, laurique, myristique et palmitique; étude de la fixation des amines primaires par ceux-ci et mise au point d'une méthode de dosage des dimères de cétènes par réaction avec l'éthylamine.

Les cétènes dimérisés ont été préparés par action de la triéthylamine sur un chlorure d'acide (1)

$$2\ R{-}CH_2{-}COCl + (C_2H_5)_3N \rightarrow R{-}CH{=}\underset{\displaystyle |\quad\ \ |\atop\displaystyle O{-}CO}{C{-}CH}{-}R + (C_2H_5)_3N,\ ClH$$

en adoptant pour le dicétène, la structure en β-lactone (2), (3), (4). En appliquant les techniques indiquées dans la littérature, l'expérience nous a montré que les rendements obtenus étaient faibles. Pour les améliorer, nous avons dû mettre au point une nouvelle technique et réaliser un appareil permettant de

(5) Thomas et Thomson, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 898.

(1) J. Sauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2444.

(2) R. Wear, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2390.

(3) Hurd et Blanchard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 893.

(4) C. Hill, L. Haynes et M. Hill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3423.

préparer et extraire les dicétènes en circuit fermé de façon à éviter toute hydrolyse.

La réaction devant être effectuée en milieu anhydre, nous avons utilisé exclusivement des solvants séchés sur sodium.

On opère en ajoutant progressivement la triéthylamine au chlorure d'acide en solution dans l'éther, puis en maintenant quelque temps à l'ébullition ; le chlorhydrate de triéthylamine formé est filtré et lavé en semi-continu et la solution éthérée est évaporée. Le dimère de cétène ainsi obtenu, qui peut être recristallisé dans l'hexane, est en général assez pur pour être utilisé directement. Ainsi dans le cas du décylcétène dimérisé, préparé à partir d'acide laurique, on obtient de 81,5 à 89,7 % de dicétène, le reste étant formé d'un corps rouge brun provenant d'une polymérisation probable et surtout de laurone résultant de la réaction :

$$\begin{array}{l} R-CH=C-CH-R + H_2O \rightarrow R-CH_2-CO-CH-COOH \\ \qquad\quad\; | \quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad O-CO \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\; R \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\;\; \rightarrow R-CH_2-CO-CH_2-R + CO_2 \end{array}$$

De même, dans le cas du dimère de tétradécylcétène, on en obtient 71,1 %. Ce composé non encore décrit fond à 54-56°.

Nous avons préparé par cette méthode, les dicétènes dérivés des acides caprylique, laurique, myristique et palmitique.

Ce sont des corps très réactifs; en particulier, ils réagissent sur les amines primaires pour donner un amide β-cétonique, selon la réaction supposée :

$$\begin{array}{l} R-CH=C-CH-R + NH_2-R' \rightarrow R-CH_2-CO-CH-CONHR' \\ \qquad\quad\; | \quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\quad O-CO \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\; R \end{array}$$

Toutefois, cette réaction a été très peu étudiée; c'est pourquoi nous l'avons appliquée à divers dimères de cétènes. Ainsi, dans le cas du décylcétène dimérisé, ($R=C_{10}H_{21}$), on obtient les corps suivants

R'.	Amine.	F(°C).
C_2H_5	éthylamine	92,7-93,3
(cycle benzénique) CH_3	*p*-toluidine	96,2-97,0
(cycle benzénique) CH_3	*m*-toluidine	69,5-70,5
(cycle benzénique) $-O-CH_3$	*p*-anisidine	104,5-105,5
(noyau naphtalénique)	α-naphtylamine	67,5-69,0
(noyau naphtalénique)	β-naphtylamine	98,0-99,0

En particulier, nous avons constaté que la réaction avec l'éthylamine était susceptible d'être utilisée pour le dosage de ces dicétènes alors qu'aucune méthode de dosage de ces corps n'était connue. On détermine par pesée la quantité d'amine fixée par un poids connu de cétène dimère, selon le mode opératoire suivant :

Dans un flacon d'Erlenmeyer de 50 cm, séché et taré, on pèse 0,4 à 1 g de produit. La prise est dissoute dans 20 à 35 cm d'hexane ou d'éther anhydres et l'on ajoute un excès d'éthylamine anhydre. La réaction s'effectue à température ambiante. Le solvant et l'amine en excès sont chassés par distillation et le précipité est séché pendant 45 mn à l'étuve à 105-110°. La différence de poids, qui est de l'ordre de 40 mg, oblige à faire des pesées à 0,02 mg près pour avoir une précision suffisante. De l'augmentation de poids et de la masse moléculaire de l'acide de départ, on déduit la teneur en dimère de cétène.

Ainsi à titre d'exemple, avec un échantillon de dimère de décylcétène impur, nous avons obtenu successivement les pourcentages suivants, en produit pur : 46,9, 46,8, 46,7, 47,1 et 47,0.

Une méthode analogue peut être employée en utilisant, comme amine, l'ammoniac gazeux anhydre. Sur le même échantillon que précédemment, on obtient les pourcentages de dicétène de 47,2, 46,7 et 47,1 en utilisant l'augmentation de poids comme méthode de mesure, et 46,5 % en dosant l'azote par la méthode de Kjeldahl.

Les amines de masse moléculaire plus élevée, se prêtent plus difficilement à des dosages, probablement par suite des difficultés que l'on rencontre pour éliminer l'excès de réactif. C'est pourquoi, la meilleure méthode est celle utilisant l'éthylamine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Processus d'élimination des atomes de brome des polybromocyclohexanes.* Note de M. **André Rio**, transmise par M. Raymond Cornubert.

Les propriétés des dérivés mono- et dibromés du cyclohexane et du cyclohexène ont permis d'interpréter les comportements qualitatif et quantitatif des dérivés tribromés vis-à-vis des agents alcalins et de l'iodure de sodium à 70° [1]. En s'appuyant encore sur ces propriétés qui sont liées d'une part à l'élimination *trans* préférentielle, d'autre part à la mobilité des substituants polaires vis-à-vis de la soude, nous avons tenté d'expliquer également les réactions des dérivés tétrabromés.

Avant d'exposer nos résultats nous donnerons quelques indications sur divers phénomènes de transposition. En ce qui concerne les dérivés 1.2.3-tribromés,

---

[1] R. Cornubert et A. Rio, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 867.

l'addition du brome sur le bromo-1-cyclohexène-2 conduit à froid à un mélange qui, par refroidissement prolongé, fait isoler un corps F 51°; le dosage à la soude accuse une teneur de 60 % en cette substance. Si, par contre, on distille le mélange ($É_{12}$ 135°), on note une transposition qui, au bout de 3 h engendre un produit contenant 95 % d'un stéréoisomère qui paraît liquide.

Quant aux dérivés 1.2.4-tribromés il est possible d'en isoler deux isomères, l'un F 36° qui domine nettement, l'autre F 93°, ces deux isomères se mettant en équilibre à 200° en un mélange F 28-30°. De même chez les dérivés 1.2.3.4-tétrabromés l'isomère F 145° soit par action de la chaleur, soit même à froid sous l'influence du bromure d'aluminium se transpose en l'isomère F 92°. Chez les dérivés 1.2.4.5-tétrabromés, le chauffage à 200° du corps F 190° conduit à un isomère se décomposant aux environs de 230°.

Dérivés 1.2.3.4-*tétrabromés*. — Les trois isomères F 92°, 145° et 156° agissent d'une façon pratiquement identique sur l'iodure de sodium.

Le *dérivé* F 145° réagit lentement avec la soude, ce qui confirme la configuration totalement *trans* et équatoriale déjà accordée à ce corps par W. Lund [2] et par Riemschneider [3] sur d'autres bases.

Avec la soude l'*isomère* F 92° élimine instantanément 63 % de brome, puis lentement environ 12 %. L'action d'une quantité limitée de soude a permis d'isoler comme produits intermédiaires : 1° un éthoxydibromocyclohexène qui serait II ou II′ et paraît conduire au bromobenzène, et 2° un dibromocyclohexadiène III, corps peu stable dont la décomposition a engendré le bromobenzène ce qui correspond à la partie aplatie de la courbe fournie par le dérivé F 92°.

(I) (II) (II′) (III)

Nous ne pouvons préciser l'ordre de création de ces corps. D'après ces résultats, confirmés par l'action de l'acétate de potassium, cette substance F 92°, comporte un groupe 1.2 dibromé en position *trans* et un groupe 3.4 en position *cis*, les substituants en 2 et 3 seraient eux-mêmes en position *trans* (I).

L'*isomère intransposable* F 156°, élimine instantanément 68 % de brome avec la soude, puis la réaction s'arrête. Ce nombre révèle deux mécanismes simultanés dont l'un conduit au bromobenzène, et l'autre vraisemblablement à un 1.4-dibromocyclohexadiène 1.3 (V) stable à la soude, ce qui impliquerait

---

(²) *Acta chimica Scandinavica*, 4, 1950, p. 1109.

(³) *Lieb. Ann.*, 576, 1952, p. 94.

deux groupes dibromés 1.2 et 3.4 *cis*; les atomes 2 et 3 seraient en position *trans* (IV).

(IV) (V)

Dérivés 1.2.4.5-*tétrabromés*. — L'*isomère* F 190° renferme des groupes 1.2 et 4.5 dibromés qui, d'après l'action de l'acétate de potassium sont en position *trans*; l'action rapide de la soude jusqu'à élimination de 80 % du brome avec arrêt de la réaction à ce moment, montre que l'un des groupes dibromés pourrait être bipolaire. Ce nombre indique que plusieurs mécanismes sont engagés; le bromobenzène a pu être caractérisé.

L'*isomère se décomposant aux environs de* 230° réagit rapidement avec la soude; quant à l'action de l'iodure de sodium, elle se place entre celle du 1.2-dibromocyclohexane *trans* et celle du dérivé F 190°. La très faible quantité de matière dont nous disposions nous a empêché de faire des expériences sur l'élimination progressive des atomes de brome; les précédentes courbes font penser cependant que le corps ici étudié renfermerait un groupe dibromé *cis* en 1.2 et un groupe *trans* en 4.5.

Dérivés 1.2.3.4.5-*penta- et* 1.2.3.4.5.6-*hexabromés*. — Un *pentabromocyclohexane* F 150° a été obtenu par fixation de brome sur le 1.2.3-tribromocyclohexène-4 préparé lui-même par action de la N-bromosuccinimide sur le 1.2-dibromocyclohexène-4.

Trois *hexabromocyclohexanes* F 225° (α), et F 170° (ce dernier semblant n'avoir jamais été décrit), le troisième (β) se décomposant aux environs de 250°, ont été retirés du produit brut de la fixation photochimique du brome sur le benzène.

Ces quatre substances ont été caractérisées par leurs vitesses de réaction soit avec l'iodure de sodium, soit avec la pyridine à 70°; avec la soude les réactions sont instantanées. Ces données ne permettent malheureusement pas de dégager des conclusions même provisoires; de l'action lente du dérivé β sur la pyridine on peut simplement dire qu'il est possible que ce corps ait une structure totalement *trans*.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Maille et groupe infini du* $Cl_2Mn, 4H_2O$.

Note de M. **Claude Delain**, présentée par M. Jean Cabannes.

Le chlorure de manganèse tétrahydraté cristallise dans l'holoedrie du système monoclinique. Les échantillons que nous avons observés présentent l'axe

de zone [001] avec les faces {100} dominantes. Sur un échantillon de grosse taille nous avons également relevé les traces (010) et (001).

Nos clichés ont été pris avec les radiations K_α du fer, de longueur d'onde moyenne 1,937 Å, car le seuil d'absorption du manganèse se situe à 1,895 Å. En raison de la présence des atomes de chlore le coefficient d'absorption pour les raies K_α du cuivre n'est guère plus élevé que pour celles du fer (240 contre 195), mais ces dernières évitent une forte fluorescence du manganèse. Nous n'avons pas filtré le faisceau incident car la radiation K_β, du fer 1,756 Å est suffisamment absorbée par le cristal.

Les paramètres de la maille ont été déterminés graphiquement sur des clichés de Weissenberg et de cristal tournant. Les résultats se recoupent à 1 % près environ.

L'angle β a été mesuré sur un cliché de Weissenberg d'axe de rotation *oy* limité aux réflexions *hol*. Pour cela, nous avons pointé au comparateur les droites du cliché correspondant aux axes OX* et OZ* du réseau réciproque.

Les valeurs obtenues sont :

$$\left.\begin{array}{l} a = 11{,}9\ \text{Å} \\ b = 9{,}55\ \text{Å} \\ c = 6{,}15\ \text{Å} \end{array}\right\} \beta = 111°.$$

La densité du chlorure de manganèse étant $\rho = 2{,}01$ g/cm³ il y a 4 mol de $MnCl_2$, $4\,H_2O$ par maille.

Sur un cliché de cristal tournant d'axe *oy*, nous avons noté les réflexions de type général, telles que celles données par les plans d'indices 213, 313, 513, 613, 223, 423, ... Le réseau est donc primitif dans le système d'axes choisi ici.

Le groupe infini présente un plan de glissement : sur le cliché *hol* nous n'avons en effet relevé que les lignes correspondant à *h* pair : 601, 401, 201, 001, 201, 401, 601, 801 et 1001, et sur le cliché *hko* seuls 200, 400, 600 ont pu être relevés malgré la présence de lignes comme 1 *ko*, 3 *ko*, 5 *ko*, etc.

Sur le cliché *hko* également nous n'avons pu relever que les spots 020, 040, 060 et 080 alors que les lignes *h* 10, *h* 30, *h* 50, *h* 70 et *h* 90 existent également, mais présentent une absence systématique de taches de diffraction pour $h = 0$. L'axe binaire est donc hélicoïdal, ce qui nous conduit pour le chlorure de manganèse au groupe infini $P\,2_1/a = C^5_{2h}$.

GÉOLOGIE. — *La position géologique des ophiolites dans les Préalpes.* Note de M. **Felice Jaffé**, transmise par M. Paul Fallot.

L'étude détaillée des ophiolites dans la région du plateau des Gets (Chablais, Haute-Savoie), a fourni les principaux résultats suivants :

1. Les coulées sous-marines du Vuargne, découvertes par J. W. Schroeder en 1939, emballées dans du flysch et qui surmontent les formations de la Brèche supérieure (d'âge Jurassique supérieur-Néocomien), sont en position renversée, comme l'atteste clairement la forme des coussins qui les constituent. Le flysch qui les englobe diffère passablement du flysch de la nappe de la Brèche.

2. La grande lame de la Rosière, surmontant aussi les formations de la Brèche supérieure, est composée de trois roches intimement liées entre elles, comme les observations en plaque mince le prouvent. Sur un granite leucocrate, passant progressivement à une arkose, reposent par transgression des calcaires fins, gris, compacts, parfois bréchiques et par endroits pseudo-oolithiques, à coprolites de Crustacés que l'on peut attribuer à l'espèce *Coprolithus salevensis*, d'âge Jurassique supérieur ([1]). Ces calcaires ne sont conservés qu'en petits lambeaux, et il est vraisemblable que l'on se trouve en présence d'une formation plus puissante à l'origine, mais fortement érodée. Au-dessus de ces calcaires on retrouve des brèches diabasiques, dérivant de l'éclatement de coulées sous-marines. Cette lame, dont les éléments ont été décrits plus haut dans l'ordre stratigraphique, est en position renversée.

3. Étroitement associés aux ophiolites du Crêt (Morzine) ([2]), j'ai découvert des calcaires marneux où le Professeur M. Reichel, de l'Université de Bâle, a reconnu *Globotruncana apenninica* O. Renz et *Globotruncana stephani* Gandolfi, non remaniées, d'âge Cénomanien supérieur. L'existence, dans cette région, de formations datées appartenant à la base du Crétacé supérieur ne manquera pas de surprendre, le Crétacé supérieur de la nappe de la Brèche débutant, là où il est connu, par une transgression d'âge Maestrichtien.

4. Enfin, j'ai découvert des conglomérats à éléments ophiolitiques, granitiques et sédimentaires dans un ciment calcaire. Les éléments sédimentaires et le ciment ne peuvent être comparés d'aucune façon avec les termes connus de la nappe de la Brèche. Pour expliquer la formation de ces conglomérats il semble donc qu'on doive admettre l'existence d'une zone sédimentaire différente de celle de la nappe de la Brèche et indépendante de celle-ci.

Après avoir été longtemps attribuées à la nappe de la Simme, les ophiolites des Préalpes ont été rattachées à la nappe de la Brèche dans leur presque totalité. En 1945 H. Grunau rattache encore à la nappe de la Simme le petit massif diabasique du Jaun Pass (Préalpes Romandes). Son appartenance à cette nappe nous semble uniquement apparente.

([1]) Ed. Paréjas, *Arch. Sc. de Genève*, 1948, p. 512.

([2]) M. Vuagnat et Felice Jaffé, *Arch. Sc. de Genève*, 1954 (sous presse).

D'après la Thèse de J. Klaus (1953), il semble qu'il est simplement posé sur deux formations de la nappe de la Simme : le haut de la série de la Manche et le bas de la série de la Mocausa (type Hundsrück), mais il n'est jamais intercalé entre ces deux séries, avec lesquelles il ne possède du reste aucun terme de passage.

Toutefois une troisième hypothèse, entrevue déjà en 1905 par G. Steinmann, reste possible. D'après cet auteur, les ophiolites des Préalpes constitueraient une unité tectonique supérieure, tout à fait autonome, posée sur le dos des nappes sous-jacentes. Cette hypothèse a du reste toujours été défendue par R. Staub. Il est d'ailleurs possible que cette unité, presque entièrement érodée, soit prise partiellement dans le flysch des nappes de la Brèche et de la Simme sous forme d'écailles. Ce mode de gisement des ophiolites des Préalpes, que pour le moment je me borne à suggérer, semble le plus vraisemblable, mais il est juste de reconnaître que de nombreuses études de détail, notamment celle du flysch de la nappe de la Brèche du Chablais, sont encore nécessaires pour le démontrer d'une façon définitive.

Si l'on veut insérer les ophiolites des Préalpes dans un cadre géologique plus ample, il n'est peut-être pas inutile de rappeler l'existence de formations analogues soit dans les Alpes orientales [zone d'Arosa *sensu lato* : Arosa, d'après la thèse de H. Grunau-Liechtenstein, d'après la thèse de H. Schaetti-Allgäu (3)], soit dans les Alpes occidentales [massif du Montgenèvre (4)], soit enfin en Ligurie et dans les Apennins [« Ligurides » de G. Steinmann (5)].

Malheureusement certaines de ces formations n'ayant pas fait l'objet d'études suffisantes, leurs relations ou leurs raccordements éventuels constituent encore un des problèmes les plus ardus de la géologie alpine.

GÉOLOGIE. — *Évolution granulométrique exceptionnelle de vases littorales en présence de matières organiques.* Note de M. **Jean Pimienta**, transmise par M. Paul Fallot.

Dans la lagune de Tunis, des matières organiques permettent la défloculation partielle d'argiles alluviales kaolino-illitiques et, par suite, une décantation conduisant à une fonction granulométrique « hyperbolique », état d'évolution exceptionnel et non encore signalé en milieu marin.

L'argile des alluvions littorales de Tunis est un mélange de kaolinite et d'illite en quantités à peu près égales. Les spectres rœntgenographiques

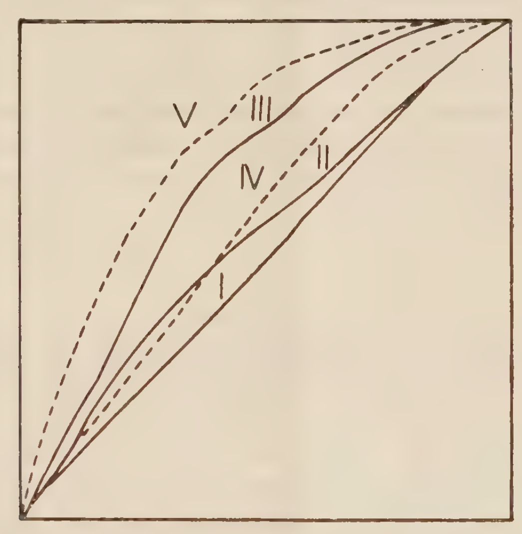
(3) H. P. Cornelius, *Geol. Arch.*, 4, 1926, p. 1.

(4) M. Vuagnat, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 76, 1953, p. 438.

(5) *C. R. XIVe Congrès Geol. Int.*, Madrid, 1927, p. 1.

des lamelles obtenues par sédimentation et dessiccation d'une suspension [1] montrent leurs raies caractéristiques respectivement à 7,18 et à 10 Å, accompagnée de raies d'ordre plus élevé provenant de réfractions sur les plans réticulaires 002 et 003. Les granulométries de ces argiles sont effectuées à la pipette d'Andreason et interprétées sur des courbes cumulatives sous forme *canonique* par la méthode des indices granulométriques [2].

Les observations s'appliquent à des transports vers le rivage dans la région de Tunis. Les alluvions argilosableuses provenant de l'érosion des bassins versants sont charriées avec des eaux de ruissellement que l'évaporation enrichit en ions bivalents, et où les argiles sont par conséquent floculées. L'échantillon I est prélevé au cours de ce transport, au centre d'un ombilic d'évaporation sans possibilité de lévigation. Alignée en coordonnées semi-logarithmiques la courbe est d'indice strictement logarithmique. Aucun effet de décantation n'est possible en raison de la floculation.



I : bassin continental (N. g. = 0). — II et III : lac Sud de Tunis (II : N. g. = — 0,2; III : N. g. = — 1). — IV et V : lac Nord (IV : N. g. = — 0,5; V : N. g. = — 1,7).

D'autre part, des alluvions de même origine parviennent dans le « Lac de Tunis », lagune remplie d'eau de mer sursalée (40 g/l environ) à pH alcalin. Si la sédimentation en milieu lagunaire réducteur est carbonatée, alors que la précédente était gypseuse, il n'y a pas de changements en ce qui concerne la présence d'ions bivalents et les argiles devraient rester floculées, comme elles le sont habituellement dans les vases des estuaires et des littoraux où l'on n'observe pas de décantation. Mais ici les algues prolifèrent et les eaux de la lagune sont polluées par les matières organiques,

---

(1) A. Rivière, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 16, 1946, p. 463-469.

(2) A. Rivière, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 2, 1952, p. 155-167.

ce qui a pour effet de rendre possible la défloculation du complexe argileux ([3]). Les courbes ont un indice d'évolution hyperbolique, auquel ne parviennent jamais celles des vases estuariennes, et rappellent celles des argiles à pH acide des bassins kaoliniques. La décantation est d'autant plus prononcée que les prélèvements sont plus proches du centre du lac.

Les berges du canal conduisant au port de Tunis divisent la lagune en un Lac Nord et un Lac Sud. Dans le Lac Nord les algues sont la seule source organique; près du bord (échantillon II) la courbe encore logarithmique a un indice N. g. = — 0,2, au centre l'indice de l'échantillon III atteint — 1. Le Lac Nord reçoit les égouts de la ville dont l'appoint organique n'est pas négligeable, mais qui introduisent encore des phosphates et des nitrates accélérant le développement des algues; à la sporulation l'eau devient une véritable purée végétale. Du bord vers le centre, l'indice N. g. passe de — 0,5 à — 1,7 (échantillons IV et V). Il faut remarquer que la provenance de l'échantillon III du Lac Sud est plus centrale que celle de l'échantillon V du Lac Nord, pourtant plus évolué parce que plus défloculé.

La méthode des indices granulométriques met donc en évidence un état exceptionnel, et non encore signalé, d'évolution d'un sédiment argileux dans des eaux marines, sur lequel les méthodes classiques d'interprétation n'avaient pas attiré l'attention.

PALÉONTOLOGIE. — *Sur une flore burdigalienne à* Lygodium Gaudini *Heer et à Myricacées des îles Baléares* (*Majorque*). Note de MM. **Jean Arènes** et **Georges Depape**, présentée par M. Henri Humbert.

Des végétaux fossiles ont été découverts par M. Fallot, au cours de ses explorations géologiques, aux Iles Baléares, près du col de Es Cullet (Majorque), dans des calcaires lacustres ou saumâtres, intercalés dans des formations marines. Par l'étude de la stratigraphie et de la faune, M. Fallot a été amené à considérer ces sédiments comme burdigaliens. Les plantes fossiles ont fait l'objet d'un travail de détermination en 1928. Ont été signalés alors par G. Depape : *Abies Ramesi* Sap., *Salix angusta* Al. Br., *Fagus pliocenica* Sap., *Quercus drymeia* Ung., *Nerium oleander* L., *Persea* sp., des feuilles rubanées de Monocotylédones (*Typha*), des fragments de feuilles de Palmier ([1]).

Une nouvelle série de matériaux a été recueillie en 1950 par M. Colom et confiée par M. Roger, du Muséum de Paris à J. Arènes. Celui-ci ajoute

([3]) A. Rivière et S. Vernhet, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 807.

([1]) *Cf.* G. Depape et Fallot, *Ann. Soc. géol. Nord*, 53, 1928, p. 5-20, pl. I.

aux indications de 1928 : *Phœnicites pseudosilvestris* Sap., *Quercus elliptica* Sap., *Myrica balearica*, *Persea balearica*, *Machilus balearicus*, *Proteoides* (?) *balearica*, *Fraxinus balearica*, *Pseudopanax balearica*, *Pistacia Terebinthus* L., *Zanthoxylum balearicum*.

Ces données permettaient déjà de faire ressortir les affinités actuelles de la flore burdigalienne des Baléares, et ses affinités paléontologiques avec les flores du tertiaire moyen ([2]).

Une troisième série de documents recueillis en 1951 par M. Bauza Rullan à Es Cullet est venue confirmer des présences déjà signalées. Elle apporte aussi des restes très caractéristiques de *Lygodium*, *Myrica*, *Acacia*.

1. Un fragment de fronde stérile permet d'affirmer la présence du genre *Lygodium*. Ce fragment est très semblable aux spécimens de *L. Gaudini* Heer, signalés à Bournemouth, dans la meulière aquitanienne de la Beauce, en Suisse (Rochette), dans les flores oligocènes du Sud-Est de la France : Célas, argiles de Marseille, Aix, Céreste, Bois d'Asson. Par ses frondes stériles, cette Fougère a des affinités des plus étroites avec *L. circinnatum* Sw. actuel des îles Philippines; mais des éléments reproducteurs trouvés à Célas en même temps que des fragments stériles semblables aux nôtres, sont identiques selon Laurent à ceux de *L. palmatum* Sw. de l'Amérique du Nord. *Lygodium Gaudini* Heer constitue un des éléments exotiques les mieux caractérisés de la flore burdigalienne de Majorque, comme des flores du tertiaire inférieur et moyen de la France et de l'Europe occidentale.

2. *Myricacées*. *a*. Quelques feuilles complètent celles que Arènes a signalées sous le nom de *M. balearica*. Elles peuvent se superposer à des feuilles actuelles de *M. Faya* Ait. des îles de l'Atlantique (Madère, Açores, Canaries). Elles rappellent aussi *M. Nagi* Thunb. d'Asie tropicale ou subtropicale. D'autre part elles sont apparentées à *M. pseudofaya* Sap. de Manosque, *M. aquensis* Sap. d'Aix et de Gergovie, *M. affin. Faya* de la Catalogne (sannoisien de Cervera)

b. Une dizaine de feuilles, longues de 100-120 mm, larges de 15-20 mm, au sommet acuminé, à limbe atténué vers le pétiole, au contour entier ou diversement denté, rappellent les séries d'empreintes trouvées à Sotzka, Parschlug, Bilin, Monte-Promina, Monod, Rochette, Hohe-Rhonen, Lausanne, Sassello, Sta Giustina, Gergovie, Lugarde, Puy-de-Mur, Célas, Armissan, Aix, Saint-Zacharie, La Roque-Esclapon, objets de dénominations variées : *Quercus*, *Banksia*, *Dryandra*, *Dryandroides*. Des Protéacées auxquelles Ettingshausen et Heer les avaient rattachées, De Saporta, Boulay, Laurent ont ramené la plupart au genre *Myrica*.

([2]) J. Arènes, *Boletin de la Real Sociedad Española de Historia Natural*, 49, 1 f., pl. VI; Madrid, 1951, p. 73-86.

Notons parmi les formes fossiles auxquelles nos spécimens sont particulièrement semblables : *M. lignitum* Sap., *M. banksiæfolia* Ung., *M. hæringiana* Ung., *M. longifolia* Ung. A propos de cette énumération, que nous aurions pu faire plus longue, il y a lieu de rappeler une remarque de l'abbé Boulay dans son étude de la flore de Gergovie où ces types de feuilles sont particulièrement abondants et variés ([3]). Le genre *Myrica* a certainement été morcelé en un grand nombre de fausses espèces fossiles, à cause de la variabilité de l'appareil foliaire. Des *Myrica* actuels peuvent en effet présenter, sur un même rameau, des feuilles au contour entier, d'autres abondamment dentées et divers termes de passage entre elles.

Dans la flore actuelle une variabilité comparable à celle de ces empreintes fossiles se rencontre par exemple chez *M. californica* Cham et Schl. (Amérique du Nord), *M. conifera* Burm. (*M. ethiopica* L.), (Afrique orientale), *M. longifolia* Teysm. et Bin. (Java).

3. Des gousses de Légumineuses nous paraissent appartenir au groupe de fruits fossiles signalés dans des flores déjà apparentées à la nôtre par *Lygodium*, *Myrica* (Sotzka, Parschlug, Lausanne, Gergovie, Aix-Marseille) : *Acacia sotzkiana* Ung., *A. microphylla* Ung., *A. Meyrati* Heer, *A. aquensis* Sap., *A. obscura* Sap. Ces *Acacias* fossiles ont des affinités avec divers *Acacias* actuels de l'Afrique orientale et de l'Asie. Pour ceux de Majorque, nous retenons spécialement *A. mellifera* Benth., *A. glaucophylla* Steud. de l'Abyssinie.

Fronde de *Lygodium*, fruits d'*Acacia*, feuilles de *Myrica* contribuent à donner à la flore burdigalienne de Majorque une allure très caractéristique et archaïque. Ils accentuent les ressemblances avec les flores plus ou moins contemporaines de l'Europe occidentale ou centrale et surtout celles du Sud-Est de la France.

Ces éléments disparus de l'Europe ont d'étroites affinités avec des espèces actuelles répandues les unes en Amérique, les autres en Afrique orientale ou australe, d'autres encore en Asie et jusqu'en Extrême-Orient. Entre ces espèces de divers continents, les termes européens représentent de remarquables traits d'union dans l'espace et dans le temps.

OCÉANOGRAPHIE. — *Les « fonds détritiques du large » à* Leptometra phalangium *et* Dentalium panormum. Note de MM. **Jean-Marie Pérès** et **Jacques Picard**, présentée par M. Louis Fage.

Les récents dragages effectués, au cours des croisières du chalutier « Gyf », entre — 100 et — 110 m sur le rebord du cirque terminant vers

([3]) *Ann. soc. scient. de Bruxelles*, 23, 1898-1899, 82 p., 10 pl. (p. 39-50, *Myrica*).

la terre le canyon de Cassidagne (baie de Cassis) ont permis de nouvelles observations sur les « fonds détritiques du large ».

Nos dragages ont été effectués par une mer remarquablement calme au moyen d'une petite drague Charcot munie d'un filet à mailles suffisamment serrées pour limiter l'enlèvement par délavage d'une éventuelle fraction fine du sédiment. Une telle précaution s'est trouvée amplement justifiée puisqu'ainsi nous avons pu remonter de pleines dragues du sédiment avec sa faune. La tenue de la drague pendant son travail permet d'affirmer que les fonds étudiés sont entièrement meubles.

La masse du sédiment est un fin sable vaseux, gris légèrement jaunâtre, non gluant et de consistance ferme, représentant la fraction la plus fine et la plus profonde du talus détritique littoral, ainsi que l'atteste d'ailleurs une série de prélèvements effectués depuis l'extrémité Est de l'île Riou jusqu'au rebord du canyon et dans laquelle on voit le sédiment, constitué d'abord par un sable détritique très grossier, s'affiner peu à peu à mesure que la profondeur augmente, et cela jusqu'aux fonds étudiés ici.

Dans la masse de ce sédiment fin, se trouvent dispersés des petits galets de roches d'origine hercynienne, ainsi qu'un grand nombre de coquilles. Cette fraction, qui présente une remarquable homogénéité de calibrage entre 0,5 et 2 cm, résulte, en ce qui concerne les coquilles et ainsi que nous l'avons déjà exposé dans un Mémoire antérieur [1], essentiellement de la succession de deux thanatocœnoses correspondant à deux stades (probablement contemporains de la transgression versilienne) de l'augmentation de la profondeur (faune coralligène nécessitant une colonne d'eau d'une épaisseur de 50 m environ, puis faune élittorale à *Venus ovata*, *Cardita aculeata*, *Pitaria rudis*, etc., nécessitant une colonne d'eau d'une épaisseur de 80 m environ), et d'une biocœnose actuelle dont les Mollusques les plus remarquables sont *Dentalium panormum* Chenu (espèce strictement caractéristique) et *Chlamys clavata* (Poli) (espèce ayant là son maximum d'abondance).

A la surface du sédiment, vivent de grandes quantités du Crinoïde *Leptometra phalangium* (O.-F. Müller) (espèce strictement caractéristique) dont les cirres sont le lieu d'élection de toute une épifaune sessile, d'ailleurs peu caractéristique et essentiellement composée de Bryozoaires, dont les larves semblent ne s'être fixées sur un support aussi inhabituel que par manque de tout autre substrat solide.

Un aperçu complet du sédiment et de la faune nous a seulement été donné en tirant la drague suivant une isobathe déterminée, alors que des

---

[1] *Biotopes et biocœnoses de la Méditerranée occidentale comparés à ceux de la Manche et de l'Atlantique Nord-Oriental.* (En cours de publication aux *Archives de Zool. Exp. Gen.*, 1954).

résultats très fragmentaires ont été obtenus en tirant la drague perpendiculairement aux lignes isobathes. Lorsque la drague est tirée dans le sens de la pente descendante, elle glisse à la surface du sédiment et ne fait qu'« écrémer » sa surface : la drague remonte presque vide de sédiments et ne contient qu'un grand nombre de *Leptometra* et un peu de gravier très propre avec de rares *Dentalium panormum*, car toute la fraction sablo-vaseuse de la faible masse prélevée a été délavée en cours de remontée de l'engin. Au contraire, la drague tirée sur le même parcours que précédemment, mais dans le sens de la pente ascendante, s'emplit immédiatement et complètement d'un sédiment dont le volume est tel que la majeure partie peut en être remontée avant délavage : il y a alors très peu de *Leptometra*, mais par contre une très grande abondance de *Dentalium panormum*. Nous pensons que de telles différences de techniques sont les principales responsables de la confusion qui règne sur la nature de ces fonds que les auteurs considèrent tantôt comme un gravier, tantôt comme un sable vaseux, et aussi sur la composition faunistique de ces fonds dont la dualité n'est qu'apparente.

Nous pouvons maintenant considérer ces fonds comme peuplés par une biocœnose appartenant à l'Étage Élittoral et bien caractérisée par ses éléments stricts *Leptometra phalangium* et *Dentalium panormum*, espèces qui en sont aussi, avec *Chlamys clavata*, les éléments dominants. En ce qui concerne les autres espèces vivant dans ce biotope (aussi bien espèces caractéristiques de cette biocœnose, qu'espèces répandues dans tout l'Étage Élittoral), nous nous bornerons à renvoyer à notre travail précédemment cité.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence des concentrations relatives en phosphore et en magnésium du milieu sur le métabolisme d'*Aspergillus niger. Note (*) de M. **Roger Raveux**, présentée par M. Roger Heim.

Dans une Note antérieure [1], nous avons mis en évidence des *concentrations relatives optima* en azote, en soufre, pour lesquelles les quantités de produits déviés sont maxima, dans un temps déterminé de culture, avec une souche donnée.

De même, pour le *phosphore*, il existe de telles concentrations, respectivement pour la production d'éthanol et l'accumulation de lipides acétonosolubles, comme le montre le tableau suivant :

(*) Séance du 8 mars 1954.

[1] *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1150.

Milieu de Czapek (200 ml)	5 fois plus concentré				4 fois plus concentré	
Glucose %	15				12	
	Souche S. N. 76.				Souche S. N. 315.	
Rapport de la concentration en P à celle du milieu de Czapek concentré.	1/1.	1/10.	1/20.	1/40.	1/1.	1/20.
Milligramme % du mycélium sec.	0,007	0,038	0,055	0,088	0,01	0,063
P restant dans le milieu (mg)	197,7	7,8	2,66	1,47	124,2	1,8
P total du mycélium (mg)	30,0	15,0	8,72	4,22	58,0	7,31
Mycélium sec (mg)	4,431	3,392	2,604	1,467	5,390	2,235
Acides nucléiques (mg)	172	71	41,7	23	156	26,4
Protéides totaux (mg)	1,134	725	617	346	1,097	420
Phosphatides (mg)	187	111	71	35,6	159	46,2
Lipides acétono-solubles (mg)	280	300	262	133	267	432
Glucides et Polyols (mg) (*a*)	899	852	897	571	1,204	388
Alcool (*b*)	62	114	36	20	13,3	10,6

(*a*) Solubles dans la potasse à 10 %.

(*b*) Et autres produits volatils, exprimés en milligrammes d'éthanol.

En ce qui concerne l'éthanol, la quantité maximum obtenue est relativement peu différente de la faible quantité d'alcool et d'autres produits volatils correspondant à la croissance optimum, alors qu'au delà d'un déséquilibre en phosphore de 1/10e la formation de ces mêmes produits est très faible. Quant aux lipides acétono-solubles, une concentration relative optimum en phosphate, variable suivant les souches de 1/10e à 1/20e, donne lieu à une accumulation de ces composés, aussi importante qu'un déséquilibre en azote de 1/5e. Donc, on obtient une même quantité maximum de lipides acétono-solubles avec une concentration relative plus faible en phosphore qu'en azote. Parallèlement à cette accumulation, nous avons constaté l'apparition d'*acide acétique dans le milieu* de culture (0,15 mM/g de mycélium sec), dans le cas d'un déséquilibre en phosphate. En outre, quel que soit le degré de ce déséquilibre, il existe encore une certaine quantité de phosphore dans le milieu après 3 jours de culture (de même qu'il restait de l'azote lors d'un déséquilibre azoté), bien que nous n'ayons pas pu y déceler la présence d'esters phosphoriques ; mais ceci peut être dû à l'action des phosphatases dans le milieu.

Les synthèses de glucides et de polyols ne sont pas accrues et elles peuvent être même diminuées avec plusieurs souches ; ceci s'oppose à ce qui a été observé au cours du déséquilibre azoté. D'autre part, nous avons constaté qu'un léger déséquilibre en phosphore (1/5e) provoque la disparition presque totale de l'éthanol et de l'acide citrique, obtenus par déséquilibre global, et qu'un léger apport supplémentaire peut augmenter ces productions.

De l'ensemble de ces données, il apparaît qu'il faut une quantité suffisante de phosphore pour la formation d'éthanol, d'acide citrique, de glucides par *Aspergillus niger* et il semble que ce phosphore intervienne dans des processus de phosphorylation. Sa nécessité est moins évidente en apparence pour la

synthèse des acides gras, mais il est possible que les composés phosphorylés intermédiaires puissent se renouveler très rapidement.

Pour le *magnésium*, nous avions constaté que sa concentration relative optimum pour la formation d'éthanol est assez éloignée (1/20e à 1/50e) de la concentration pour laquelle la croissance est maximum pour cet élément. On voit dans le tableau ci-dessous que, contrairement à l'azote, au soufre et au phosphore, non seulement il n'y a pas de zone optimum pour la synthèse des lipides, des glucides et des polyols, mais que la carence en magnésium entraîne inéluctablement la diminution de ces synthèses :

Milieu de Czapek (200 ml)............	4 fois plus concentré.			Normal.	
Glucose %..........................	12.			15.	
	Souche S. N. 315.			Souche S. N. 315.	
Rapport de la concentration en mg à celle du milieu de Czapek normal.....	4/1.	4/20.	4/50.	1/1.	10/1.
Mycélium sec (mg)..................	5,390	3,160	2,435	4,301	4,137
Acides nucléiques (mg)...............	156	157	131	106	108
Protéides totaux (mg)................	1,097	938	751	755	763
Phosphatides (mg)....................	159	131	109	176	187
Lipides acétono-solubles (mg).........	267	124	94	565	545
Glucides et Polyols (mg) (*a*)..........	1,204	564	492	1,482	1,363

Par contre, les protéides, les acides nucléiques et les phosphatides sont beaucoup moins affectés en valeurs absolues par la carence en magnésium.

Par ailleurs, quelle que soit la cause de l'accumulation de lipides acétono-solubles (carence en N, P, S ou Zn), celle-ci s'accompagne toujours d'une plus grande teneur en magnésium dans la cellule; cette teneur en Mg est aussi d'autant plus élevée que la carence en phosphore est plus accentuée.

La présence d'une quantité suffisante de magnésium paraît également indispensable pour l'obtention de l'acide citrique; ainsi, l'abaissement de sa concentration au 1/10 de celle d'un milieu de Czapek normal, globalement déséquilibré par la présence de 15 % de glucose, amène une diminution notable de la formation d'acide citrique, et celle-ci est plus élevée lorsque le milieu est 5 fois plus concentré en magnésium :

Rapport de la concentration en Mg à celle du milieu de Czapek normal....	1/10.	1/5.	1/1.	5/1.	10/1.
Mycélium sec (mg).................	528	812	1,274	1,246	1,269
Acide citrique (mg).................	6,0	12,2	30,2	36,6	20,9
Alcool (*b*).........................	99,3	106,2	58,9	58,7	49,5

L'optimum de la production d'acide citrique est donc atteint à des concentrations relatives en Mg supérieures à celles nécessaires pour la formation maximum d'éthanol; dans ce dernier cas le Mg agit comme un élément oligodynamique.

Enfin, un excès de magnésium produit un ralentissement du métabolisme carboné : acide citrique, éthanol, glucides.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *La prolifération cellulaire dans le méristème radiculaire d'*Equisetum arvense *L.* Note de M. **Roger Buvat** et Mme **Odette Roger-Liard**, présentée par M. Raoul Combes.

La répartition des mitoses au sommet du méristème radiculaire d'*Equisetum arvense* est homogène. La « cellule apicale » et ses voisines immédiates se divisent sensiblement au même rythme; il n'y a pas de territoire apical inactif comme dans les racines d'*Allium* ou de *Triticum*.

Deux résultats antérieurs nous ont amenés à cette étude : d'une part, nous avions constaté avec M. L. Geneves (1) que dans les racines d'*Allium cepa* L. et de *Triticum vulgare* Vill. (2) la région dite des initiales apicales prolifère extrêmement peu et n'est pas vraiment histogène; d'autre part la cellule apicale du méristème caulinaire d'*Equisetum* ne se divise que rarement (3) et ce sont surtout les cellules du flanc du cône apical qui édifient la tige feuillée. L'induction prolifératrice paraît provenir des ébauches foliaires de la base du cône, et l'apicale, foncièrement passive, semble subir de temps à autre cette induction toute proche.

De nombreuses racines d'*Equisetum arvense* ont été prélevées *en pleine croissance* et fixées puis étudiées en coupes longitudinales, épaisses de 5 μ. Après avoir repéré la coupe axiale portant la partie médiane de la cellule apicale, nous avons relevé les mitoses de cette coupe, des 5 sections qui la précèdent et des 5 sections qui la suivent, et nous avons réuni les reports en un seul diagramme. Les diagrammes présentant moins de 10 mitoses furent éliminés. Aucun ne montrait d'ailleurs de division de la cellule apicale. Les autres furent superposés en prenant comme repères la cellule apicale et l'axe de la racine.

Sur 66 racines, 1317 mitoses furent ainsi relevées (*fig.* 1), non comprises celles de la coiffe. 6 racines montrèrent la cellule apicale en voie de division. La portion considérée de chaque coupe comportait environ 150 à 200 cellules, dont le diamètre moyen est de l'ordre de 16 μ; la superposition de 10 à 11 coupes faisait donc intervenir 3 épaisseurs de cellules en moyenne, soit environ 500 cellules. Le diagramme général montre d'autre part une répartition des mitoses relativement régulière (*fig.* 1). La fréquence est surtout considérable autour de l'apicale et dans la région centrale. Si cette fréquence était homogène, chaque cellule se serait divisée un peu plus de deux fois (1317/500). Il semble que la fréquence des mitoses des cellules

(1) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1579.
(2) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1193.
(3) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 88.

voisines de la cellules apicale soit en moyenne plus élevée (*fig.* 1), probablement voisine de celle des mitoses de l'apicale. Ce nombre est d'ailleurs confirmé par celui des mitoses situées sur le diagramme général dans l'espace représentant à peu près la surface de section d'une cellule (15 à 20 mitoses, 2 à 3 épaisseurs de cellules).

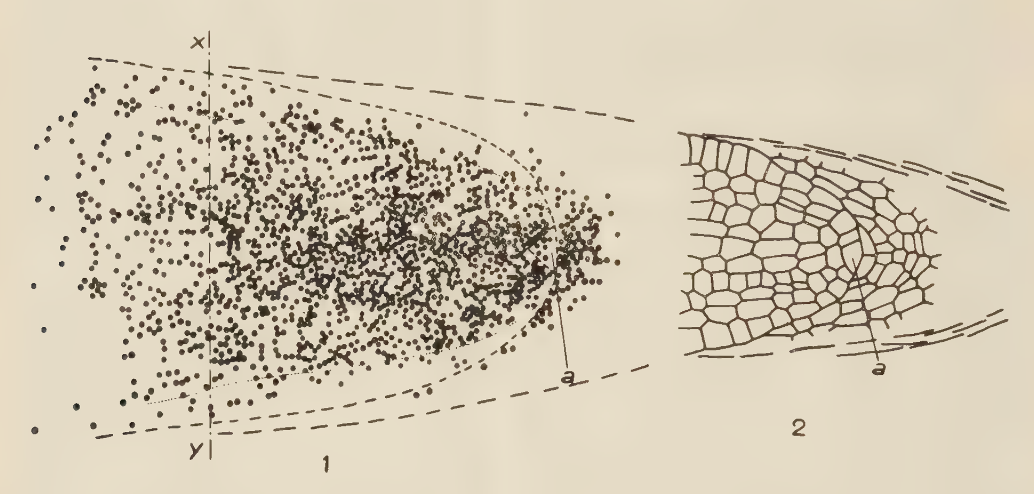


Fig. 1. — Diagramme de report des mitoses de 66 racines. *En tirets :* contour de la racine la plus épaisse. *En pointillés :* contour de la racine la plus fine.

Fig. 2. — Apex d'une racine grêle, montrant les dimensions minima de l'apicale (*a*).

Ainsi l'apex de cette racine ne possède pas de territoire inactif. Cependant le fait que 6 racines seulement sur 66 (non comptées celles où les mitoses étaient peu nombreuses) présentaient une mitose apicale, montre que la *cellule apicale est loin de proliférer de manière continue*, comme on l'a souvent cru.

En rapprochant ces résultats de ceux obtenus sur le méristème de la tige, nous constatons que les méristèmes apicaux des *Equisetum* sont caractérisés par l'extrême réduction des territoires inactifs, territoires déjà réduits mais encore décelables chez les Monocotylédones.

Nous pensons d'ailleurs que les cellules apicales, situées sous la coiffe des racines et au sommet des tiges, ne sont pas homologues. Pour établir des homologies réelles il faudrait savoir ce que représente la coiffe, qui n'existe que sur le méristème des racines, en regard de la *tunica* et de l'anneau initial, qui n'existent que sur les méristèmes des tiges. Comparer ces deux formations ne pourrait être que spéculatif, dans l'état actuel de nos connaissances, et pourtant elles ne sont peut-être pas sans rapport phylogénique.

BOTANIQUE. — *Multiplication expérimentale des hélices foliaires chez* Impatiens Roylei *Walp.* Note de M. **Jean-Edme Loiseau**, présentée par M. Roger Heim.

La zone axiale de l'apex a été mutilée chez 95 plantes. Pour 50 % d'entre elles, le traumatisme a provoqué une augmentation du nombre des hélices foliaires menant, dans 29 cas, à la réalisation de fasciations typiques. Ces résultats, opposés à ceux obtenus par mutilation de la zone périphérique, montrent que les réactions de l'apex sont différentes suivant l'emplacement du traumatisme.

Des travaux récents (1) opposent, dans le point végétatif, la zone périphérique organogène et la zone axiale inactive. Nous avons montré qu'un traumatisme de la partie périphérique provoque, dans un certain nombre de cas, chez *Impatiens Roylei* Walp., la suppression d'un centre générateur de feuilles (2). Nous nous sommes demandé comment réagirait le sommet végétatif de la même espèce à un traumatisme de la région axiale.

Nous employons la même technique que précédemment : des piqûres profondes sont réalisées, avec autant de précision que possible, dans l'axe du sommet. (Parfois cependant, l'axe de la blessure ne coïncide pas exactement avec celui du sommet.) Ces piqûres, de dimensions variables, peuvent être groupées en trois catégories : piqûres fines, moyennes (les plus nombreuses) et grosses. Les premières n'intéressent qu'une partie de la zone centrale, les deuxièmes, la moitié environ et les troisièmes, la presque totalité. Deux séries d'expériences ont été réalisées en mars et avril-mai 1953. La première intéresse 37 plantules dont le 1er ou le 2e verticille de trois feuilles sont apparus; la deuxième, 58 plantes chez lesquelles les 4e, 5e ou rarement 6e verticilles sont formés. Ces 95 plantes ont été d'abord cultivées en pots, puis repiquées en pleine terre.

Les résultats se sont révélés assez peu différents quels que soient le stade de développement de la plante et les dimensions de la piqûre. Nous les exprimerons ici globalement.

A. *Chez 52 plantes, soit plus de 50 % des cas, nous constatons une augmentation du nombre des hélices foliaires.* Les piqûres de la zone périphérique avaient conduit à un résultat opposé.

B. Une dissociation ou une division du sommet en trois, quatre parties, sans augmentation par ailleurs du nombre des hélices, se produit dans 14 cas.

C. 18 tiges présentent les 3 hélices normales.

D. 7 autres ne possèdent plus que 2 hélices.

E. Le sommet s'est complètement différencié dans 4 cas.

---

(1) R. Buvat, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 13, 1952, p. 199-300.

(2) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 149 et 385.

L'augmentation du nombre des hélices constatée en A peut être faible (4, 5 hélices au lieu de 3) et temporaire. Elle peut être plus importante, et va de pair alors avec un aplatissement de la tige, *réalisant des fasciations typiques chez 29 plantes* (30 % des cas). Nous avons d'ailleurs obtenu tous les intermédiaires entre la tige normale à symétrie axiale et la fasciation rubanée : tiges à 4 hélices et section circulaire, à 5 hélices et section ovale, etc. L'existence de ces intermédiaires et l'étude des diagrammes d'insertions des tiges fasciées montre bien que *la fasciation est en relation étroite avec une augmentation du nombre des hélices* comme l'ont déjà indiqué L. Plantefol ([3]) et M. Th. Boulanger ([4]).

Cette expérience apporte, fait rarement signalé dans la bibliographie ([5]), un exemple de *fasciation provoquée par une action directe sur les méristèmes apicaux*. La production indirecte de fasciation à la suite d'un traumatisme (section d'une partie de l'appareil végétatif) est par contre bien connue.

Signalons que les anomalies des axes s'accompagnent d'anomalies foliaires : feuilles bivalentes, feuilles soudées par adossement; ces dernières se trouvent généralement dans l'angle d'une dissociation.

L'observation à la loupe binoculaire du comportement des sommets mutilés permet de comprendre les résultats obtenus. Un bourrelet se forme d'abord tout autour de la piqûre si celle-ci est parfaitement axiale. Le sommet prend l'aspect d'un cratère. Puis la piqûre devient généralement latérale, par suite d'une prolifération inégale des méristèmes autour d'elle. [Jamais nous n'avons obtenu de fasciation tubuleuse ([6]).] L'apex prend un aspect irrégulier : ovale, allongé, en arc de cercle, et donne naissance à une tige fasciée, ou se divise en sommets normaux ou anormaux. Plus rarement, la piqûre reste centrale et l'on constate une division du sommet en deux ou trois parties disposées autour d'elle. Il peut arriver aussi qu'une grande partie de l'apex se différencie; il ne reste plus alors qu'un petit fragment qui donne naissance soit à une tige normale, soit à une tige à 2 hélices foliaires.

Comme dans les expériences précédentes, *des phénomènes de régularisation se produisent ici*. Précoces, ils se manifestent par un arrêt du développement de certaines parties du sommet qui se différencient. Plus ou moins tardifs, ils consistent : 1° en division du sommet anormal en deux parties ou plus; le phénomène peut se répéter et mener à la formation de tiges normales; 2° en extinctions d'hélices.

En conclusion, nos recherches font ressortir une *hétérogénéité des réactions*

([3]) *La théorie des hélices foliaires multiples*. Paris, 1948, p. 120.

([4]) *Rev. Gen. Bot.*, 56, 1949, p. 381-403.

([5]) L. Blaringhem, *Bull. Muséum Hist. Nat.*, n° 6, 1904, p. 400.

([6]) P. Vuillemin, *Les anomalies végétales*. Paris, 1926, p. 229.

de l'apex suivant l'emplacement du traumatisme. Les blessures de la zone périphérique et celles de la zone axiale produisent des effets opposés : diminution dans le premier cas, augmentation dans le deuxième, du nombre des hélices foliaires. De nouvelles recherches, en particulier sur l'évolution histologique des apex traumatisés, sont nécessaires pour mieux comprendre ces résultats.

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Pigments des chloroplastes et photosynthèse.* Note de MM. **Eugène Roux** et **Claude Tendille**, présentée par M. Albert Demolon.

Cette Note relative à l'absorption du CO_2 par des cultures de tissus végétaux a pour but de mettre en évidence les différences qui se manifestent dans la répartition du carbone au sein des acides aminés, des acides organiques et des oses, suivant que ce sont les pigments chlorophylliens et caroténoïdes ou caroténoïdes seuls qui sont fonctionnels.

Disposant de deux cultures de tissus de carotte d'origine identique (1) mais dont l'une avait subi une mutation (2) lui faisant perdre la faculté de synthétiser la chlorophylle, nous avons exposé des coupes pratiquées dans ces tissus à la lumière pendant 2 mn dans une atmosphère de $^{14}CO_2$ et avons étudié la répartition du ^{14}C après que ces tissus aient passé des temps variables toujours à la lumière, mais dans une atmosphère exempte de $^{14}CO_2$.

Les tissus (100 mmg) furent broyés au mortier avec 2 cm^3 d'eau, centrifugés à 20 000 g, le liquide surnageant fut déprotéinisé par 10 cm^3 d'éthanol absolu. Les protéines séparées par centrifugation, l'alcool évaporé et le surnageant fut traité selon la technique utilisée pour d'autres usages par Boulanger et Bizerte (3).

Les acides aminés furent élués de la permutite 50 (H) par NH_4OH normale.

Les acides organiques furent élués de l'amberlite IR_4B (CO_3) par CO_3Na_2 normal.

Les oses se retrouvaient dans le filtrat final. La répartition de l'activité dans les fractions ci-dessus définies se traduit par les graphiques ci-après.

L'analyse chromatographique des pigments a révélé la présence de chlorophylle, de xanthophylle et de traces de carotène chez les tissus normaux, tandis que chez les tissus ayant subi la mutation, il y avait

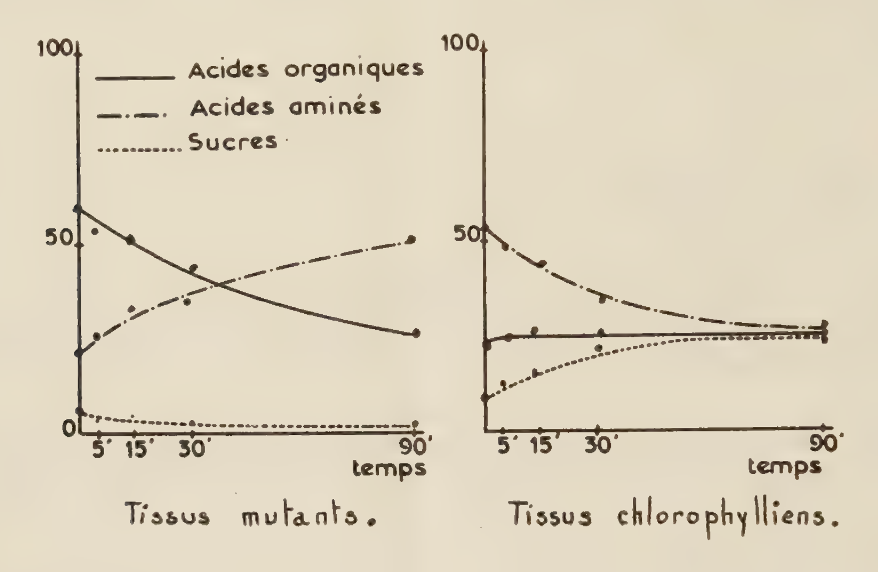
(1) Nous devons ces deux cultures de tissus à MM. Gautheret et Morel.

(2) E. Eichenberger, *C. R. Soc. Biol.*, 1951, p. 145-239.

(3) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 1932.

abondance de carotène, des traces de xanthophylle et absence totale de chlorophylle.

Ces faits montrent que lorsqu'une cellule est incapable de synthétiser de la chlorophylle, elle demeure susceptible d'absorber du CO_2, mais ne peut plus intégrer le carbone de ce CO_2 dans les molécules d'oses, et ceci



tend à confirmer l'hypothèse émise par l'un de nous dans une précédente Note ([4]) soulignant l'interdépendance étroite existant entre le métabolisme des pigments au sein des chloroplastes et celui des constituants biochimiques fondamentaux du protoplasme.

Ces résultats, d'ailleurs, acquièrent toute leur signification lorsqu'on les compare avec ceux, non encore publiés, que nous avons obtenus sur des feuilles de plantes supérieures traitées suivant la même technique (exposition au $^{14}CO_2$ pendant 2 mn, puis passage pendant des temps variables dans une atmosphère exempte de ^{14}C) et recevant des énergies lumineuses égales mais sous forme de lumière filtrée par une solution soit de carotène, soit de chlorophylle. Dans ces conditions l'un seulement des deux systèmes de pigments de la plante est susceptible de subir une action photochimique et l'on observe alors, non pas des différences notables dans la quantité totale de CO_2 absorbé, mais des modifications dans la répartition du carbone parmi les différents composés cellulaires tout à fait analogues à celles signalées plus haut dans le cas des cultures de tissus, suivant que les longueurs d'onde de la lumière ainsi filtrée, reçue par les plantes, permettent aux caroténoïdes ou aux chlorophylles d'être fonctionnels.

([4]) Roux et Husson, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1154.

Les relations quantitatives entre l'activité apparaissant dans les différents constituants du protoplasme et les pigments feront l'objet d'une prochaine publication.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *L'innervation cholinergique du tissu nodal.* Note de M. **Louis Dumont**, présentée par M. Robert Courrier.

Alors que les techniques usuelles de coloration du système nerveux végétatif (imprégnation argentique, coloration supravitale au bleu de méthylène) ne permettent généralement pas de faire le départ entre les éléments sympathiques et parasympathiques, la détection histochimique de l'acétyl-cholinestérase suivant la technique de Koelle, nous a permis d'individualiser l'innervation cholinergique du tissu nodal ([1]). Cette étude a été poursuivie, dans les mêmes conditions, sur le cœur du Veau, du Lapin et du Cobaye.

Dans le *nœud sinusal* l'acétyl-cholinestérase se trouve dans des « éléments cellulaires » à cytoplasme sinueux ou ramifié, qui s'anastomosent en un réseau au contact des fibres nodales. Certains de ces éléments, avec leur précipité brun de sulfure de cuivre, évoquent tout à fait les chromatophores des Batraciens (*fig.* 1 et 1 *bis*).

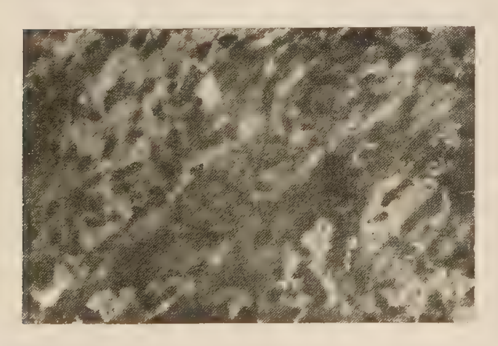


Fig. 1.

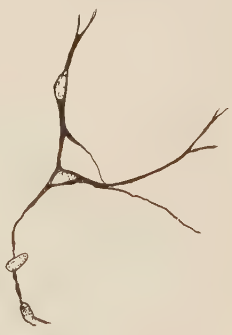


Fig. 1 *bis*.

Fig. 1. — Région du nœud sinusal (Veau). Éléments cellulaires cholinergiques au contact des fibres nodales. Incubation : 30 mn. (Microphotographie × 400).

Fig. 1 *bis*. — Décalque de la microphotographie 1, montrant le réseau cellulaire chargé d'acétyl-cholinestérase.

Dans le *nœud atrioventriculaire* on observe une disposition tout à fait comparable.

Dans le *faisceau atrioventriculaire* et dans sa *branche droite*, on observe

---

([1]) L. Dumont et M. Drouin, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 274.

parallèlement aux travées des cellules de Purkinje, de volumineux faisceaux de fibres nerveuses, faiblement et irrégulièrement cholinergiques.

Au contact même des travées des cellules de Purkinje, et recouvrant une partie importante de leur surface surtout dans le faisceau, on observe des éléments cellulaires très riches en acétyl-cholinestérase; ces éléments à cytoplasme sinueux sont souvent anastomosés, ils peuvent pénétrer plus ou moins profondément dans certains espaces intercellulaires (*fig.* 2).

Au contact du *réseau de Purkinje* sous-endocardique du ventricule, l'importance des éléments cholinergiques semble diminuer graduellement.

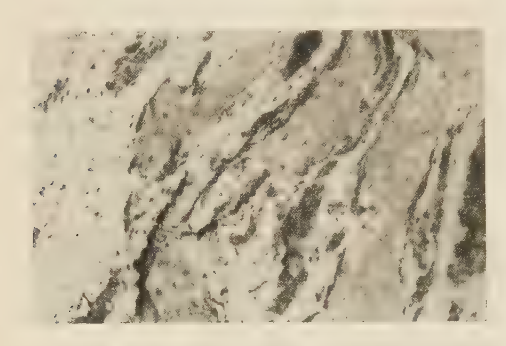


Fig. 2.

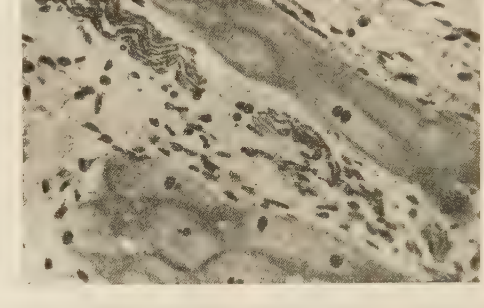


Fig. 3.

Fig. 2. — Faisceau atrio-ventriculaire (Veau). Innervation cholinergique des cellules de Purkinje. Incubation : 30 mn. (Microphotographie × 200.)

Fig. 3. — Faisceau atrio-ventriculaire (Veau). Travées de cellules de Purkinje. Imprégnation argentique, technique de Bodian. (Microphotographie × 400.)

Dans l'état actuel des choses, il est encore difficile de se prononcer sur la nature exacte de ces éléments cellulaires qui montrent une réaction de l'acétyl-cholinestérase très positive, et malgré leur analogie d'aspect, de les identifier avec certitude aux « cellules interstitielles de Cajal », que L. J. Akkeringa [2] décrit dans l'innervation des cellules de Purkinje.

On peut noter que ces éléments cellulaires se raccordent à des fibres nerveuses également très riches en acétyl-cholinestérase.

L'étude par imprégnation argentique (technique de Bodian, technique de Roggers) montre la relative rareté des neurofibrilles au contact même des cellules de Purkinje ou des fibres nodales : avec ces techniques, les fibres nerveuses semblent, la plupart du temps, perdre leur contenu neurofibrillaire avant d'atteindre les éléments qu'elles innervent (*fig.* 3).

S'agit-il, suivant la conception de Lawrentjew (1926), Schabadasch (1930-1934), Hillarp (1946) d'un *syncytium lemnoblastique*, ou suivant

---

[2] *Acta. Neer. Morpho.*, 6, 1949, p. 289.

a conception de Jabonero (1952) d'un *système neurosyncytial de fibres protoplasmiques* renfermant ou non des neurofibrilles.

Quelle que soit la nature de ces éléments cellulaires, la notion d'une large surface de contact « active » des éléments cholinergiques sur le tissu nodal, substituée à celle de terminaisons nerveuses localisées semble beaucoup plus apte à expliquer les phénomènes physiologiques et pharmacodynamiques connus concernant l'innervation vagale du cœur.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Emplacement et connexions des cellules neurosécrétrices chez quelques Aranéides.* Note de M. **Manfred Gabe**, présentée par M. Pierre P. Grassé.

Mise en évidence, chez six espèces d'Aranéides dipneumones de cellules neurosécrétrices situées dans la masse nerveuse ventrale et dans le protocérébron; les cellules protocérébrales sont reliées par une « voie neurosécrétrice » aux ganglions stomatogastriques.

La neurosécrétion chez les Arthropodes antennates a fait l'objet de nombreuses recherches morphologiques et expérimentales; nos connaissances sur ce phénomène chez les Chélicérates sont beaucoup plus sommaires; elles sont limitées, en effet, à l'existence de cellules neurosécrétrices et d'un principe chromatophorotrope dans les centres nerveux de la Limule [B. Scharrer (1), Brown et Cunnigham (2)]. Il y avait donc lieu de rechercher des cellules neurosécrétrices chez d'autres Chélicérates.

L'application des techniques électives de coloration du produit de neurosécrétion, en particulier de l'hématoxyline chromique-phloxine de Gomori (3) et de la fuchsine-paraldéhyde (4) m'a permis de déceler dans les centres nerveux de six espèces d'Aranéides dipneumones (*Dysdera crocata* Koch, *Epeira diademata* Clerck, *Teutana grossa* Koch, *Tegenaria domestica* Clerck, *Pholcus phalangioides* Fuessl., *Clubione terrestris* Westr.) des cellules dont les caractères morphologiques sont ceux de la « cellule neuroglandulaire » au sens de Scharrer.

Il s'agit d'éléments dont la taille ne diffère pas de celle des neurones plasmochromes ordinaires. Grossièrement piriformes, les cellules neurosécrétrices sont pourvues de noyaux assez volumineux et centraux, à nucléoles très nets. Leur cytoplasme est pauvre en ribonucléines et l'on y rencontre, en quantité variable, un produit de sécrétion dont les affinités tinctoriales sont superposables à celles du produit de neurosécrétion des

---

(1) *Biol. Bull.*, 81, 1941, p. 96.

(2) *Biol. Bull.*, 81, 1941, p. 80.

(3) *Amer. J. Path.*, 17, 1941, p. 395.

(4) M. Gabe, *Bull. Micro. appl. Paris*, (sous presse).

Insectes et des Crustacés. En effet, ce produit prend énergiquement tous les colorants acides; il se colore en noir par l'hématoxyline ferrique, en rouge par l'azocarmin; l'oxydation permanganique lui confère une forte basophilie, d'où sa coloration en bleu-noir par l'hématoxyline chromique de la méthode de Gomori; la fuchsine-paraldéhyde en assure la mise en évidence dans les mêmes conditions techniques que chez les Insectes et chez les Crustacés.

La conservation en place du produit de neurosécrétion des Aranéides au cours de la fixation est plus difficile que chez les Insectes. La mise en œuvre de fixateurs alcooliques aboutit à sa dissolution complète; la plupart des fixateurs aqueux le conservent, mais seuls les fixateurs cytologiques permettent l'obtention de préparations satisfaisantes à tous égards.

Les cellules neurosécrétrices sont beaucoup plus abondantes dans la masse nerveuse sous-œsophagienne que dans les ganglions cérébroïdes.

La masse ganglionnaire abdominale, les ganglions des quatre paires de pattes et ceux des pédipalpes contiennent, dans l'écorce cellulaire ventrale, des groupes de cellules assez volumineuses (environ 20 μ de grand diamètre), riches en produit de sécrétion. Les cellules neurosécrétrices du protocérébron forment quatre groupes, disposés symétriquement de part et d'autre du plan sagittal. Deux groupes antérieurs sont représentés par un petit nombre de cellules (quatre à huit suivant les espèces), placées au voisinage immédiat de la cloison conjonctive médiane, à la hauteur du pont stomodéal. Les deux groupes postérieurs, dont chacun comporte une dizaine de cellules, siègent dans l'écorce ganglionnaire dorsale, à la hauteur du corps central.

Le cheminement axonal est peu net dans les cellules neurosécrétrices de la masse sous-œsophagienne; seule la portion initiale des axones contient des granules du produit de neurosécrétion. Ce cheminement est, au contraire, très net dans les cellules protocérébrales. Les axones issus du groupe antérieur se dirigent en arrière, s'unissent à ceux du groupe postérieur, qui décrivent une courbe à concavité postérieure et contournent le corps central. L'ensemble des fibres forme les nerfs stomatogastriques, dont l'identification anatomique, chez la Tégénaire, est due à Schneider ([5]). Ces nerfs, dont le trajet extraganglionnaire comporte les mêmes images de cheminement du produit de neurosécrétion que les nerfs des *corpora cardiaca* des Insectes, se rend aux « ganglions stomatogastriques ». La forme et l'emplacement de ces ganglions sont connus depuis Schneider ([5]). Leur étude a été reprise récemment par Legendre ([6]), qui signale la présence de cellules glandulaires et pose le problème de leur fonction sécrétrice.

([5]) *Tabl. Zool. Poitiers*, 2, 1887-1892, p. 87.

([6]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1283.

Or, les techniques électives montrent que le produit de neurosécrétion s'accumule entre les cellules glandulaires de l'organe de Schneider; ces cellules contiennent un deuxième produit de sécrétion, coloré en rouge par la phloxine de la méthode de Gomori et dépourvu d'affinité particulière pour la fuchsine-paraldéhyde. Le cheminement du produit de neurosécrétion peut être suivi au delà du ganglion stomatogastrique, jusque dans le ganglion sympathique secondaire de Schneider.

La « voie neurosécrétrice » qui relie les deux groupes protocérébraux aux « ganglions stomatogastriques » présente donc de grandes analogies avec le système *pars intercerebralis-corpora cardiaca* des Insectes Ptérygotes. Dans les deux cas, le produit de neurosécrétion se rend des péricaryones aux organes innervés en cheminant le long des axones; on retrouve, dans les deux cas, un produit de sécrétion propre de l'organe innervé.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Sur la présence de cellules neurosécrétrices dans le système nerveux central des Aranéides.* Note de M. **Roland Legendre**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les études que nous poursuivons depuis quelques années sur les Araignées du genre *Tegenaria* (*T. atrica* C. L. Koch, *T. derhami* Scop. et *T. saeva* Blackw.) nous ont amené à examiner avec soin le système nerveux central de ces espèces. Nous croyons intéressant de signaler l'observation que nous avons faite sur la présence de cellules d'aspect nettement neurosécréteur dans le cerveau et la masse ganglionnaire sous-œsophagienne.

Les techniques histologiques employées ont été des techniques topographiques courantes : la fixation a été faite au mélange de Helly, l'inclusion à la celloïdine-paraffine suivant Millot, les coupes épaisses de 7,5 μ ont été colorées au trichromique de Masson-Foot. Quelques animaux ont été fixés, après dissection au liquide de Flemming et les coupes colorées à l'hématoxyline ferrique.

Le groupe cérébral des cellules à aspect neurosécréteur se situe de part et d'autre de la fissure médiane antéro-postérieure; deux îlots d'une demi-douzaine de cellules sont observables dans la couche de cellules corticales du cerveau; leur cytoplasme granuleux retient la fuchsine de Masson, leur noyau est pauvre en chromatine et généralement dépourvu de nucléole, la membrane, par contre, est nettement visible ce qui contraste avec les corps de neurones corticaux dont la membrane est peu nette. Aussi bien Saint-Rémy que Hanström les avaient déjà décrites sans toutefois leur assigner une fonction particulière.

Le groupe sous-œsophagien est formé par une série de paires d'îlots cellulaires, autant de ganglions autant de paires d'îlots, situés à la partie

antérieure de chaque ganglion. Après coloration au « Masson », la fuchsinophilie de leur cytoplasme est nette. Après la fixation au Flemming suivie d'une hématoxyline ferrique, les grains cytoplasmiques se colorent avec une netteté particulière. On peut observer une migration des produits élaborés le long du trajet des fibres nerveuses issues de ces cellules et de très grande taille elles aussi. Ces cellules avaient déjà été vues par Saint-Rémy et Hanström. Actuellement, nous étudions les rapports des cellules neuro-sécrétrices du cerveau antérieur (protocérébron) avec les ganglions stomato-gastriques, récemment étudiés par nous (1).

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition de M. **Danjon**, l'Académie décide de transmettre au Gouvernement le vœu ci-dessous concernant l'institution d'un Observatoire international en Afrique du Sud :

L'Académie des Sciences,

CONSIDÉRANT

que l'astronomie occupe dans la science contemporaine une position essentielle et que les diverses branches de la science qui ont récemment bénéficié de ses progrès sont appelées à en bénéficier encore dans l'avenir;

que l'étude de l'hémisphère céleste austral est beaucoup moins avancée que celle de l'hémisphère boréal, la plupart des grands instruments étant situés dans l'hémisphère terrestre nord, en particulier ceux du Mont Palomar;

que, par suite, les données sur lesquelles repose la connaissance de la Galaxie sont loin d'avoir la même valeur dans les diverses parties du ciel et qu'il est indispensable de les améliorer et de les compléter là où elles sont insuffisantes;

que, notamment, il est hautement regrettable que, le noyau galactique du Sagittaire, la plupart des amas globulaires, les Nuages de Magellan, les systèmes extragalactiques de Fornax et de Sculptor, c'est-à-dire des systèmes qui n'ont pas d'équivalent dans l'hémisphère nord, soient presque inaccessibles aux plus grands instruments actuellement en service;

qu'en conséquence, il n'y a pas de tâche plus urgente pour les astronomes que d'installer dans l'hémisphère austral de puissants instruments, comparables à ceux de l'hémisphère nord, notamment un télescope réflecteur d'au moins 3 m d'ouverture et une chambre de Schmidt de 1,20 m;

(1) R. Legendre, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1283.

mais, que d'autre part, faute de ressources suffisantes, aucun pays ne semble en mesure d'assurer l'élaboration et la réalisation d'un tel projet que seule une coopération internationale permettrait de mener à bonne fin;

que, cependant, la participation à cette entreprise de tous les pays adhérant à l'Union Astronomique Internationale, par exemple, entraînerait de grandes complications et qu'il paraît sage de limiter actuellement le nombre des participants à quelques pays voisins formant un groupe restreint;

qu'un projet d'observatoire international en Afrique du Sud a été établi par un groupe d'astronomes appartenant aux six pays ci-après désignés : Allemagne, Belgique, France, Grande-Bretagne, Pays-Bas, Suède, réuni à Leyde les 25 et 26 janvier 1953;

que la participation de chacun de ces six pays paraît indispensable pour assurer le succès de l'entreprise;

ÉMET LE VŒU

Que le Gouvernement veuille bien prendre ce projet en considération et qu'il le mette à l'étude, en collaboration avec les autres gouvernements intéressés, en vue de sa réalisation prochaine.

La séance est levée à 16 h 30 m.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 25 janvier 1954.)

Note présentée le même jour, de M. *André Marchand*, Sur la susceptibilité magnétique de quelques noirs de carbone :

Nous avons omis de signaler dans cette Note deux Ouvrages qui lui étaient antérieurs; ceux de Wynne-Jones, Blayden et Iley (*Brennstoff Chemie*, 33, 1952, p. 268-273) et de Pinnick (*Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 228), dont les résultats concordent bien dans l'ensemble avec les nôtres.

(*Comptes rendus* du 1er février 1954.)

Note présentée le 25 janvier 1954, de M. *Arnaud Denjoy*, L'équation fonctionnelle de $\zeta(s)$:

Page 535, formule (10), *au lieu de* $1/q\,!$, *lire* $(-1)^q$.
» 536, 5e ligne, *supprimer* φ au second membre.

(*Comptes rendus* du 8 février 1954.)

Note présentée le 1er février 1954, de M. *Maurice Fréchet*, Sur les surfaces dérivables relativement à une règle de multiplication hypercomplexe :

Page 636, tableau II, seconde formule du type IV, *à la condition* $r \neq 0$, *adjoindre la condition* $\alpha^r = r + 1$.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE FÉVRIER 1954 (*suite*).

Colloques internationaux du Centre national de la recherche scientifique. XL. *Econométrie*. Paris, 12-17 mai 1952. Éditions du Centre national de la recherche scientifique, 1953 ; 1 vol. 24 cm.

Gouvernement général de l'Afrique équatoriale française. *Carte géologique de reconnaissance à l'échelle du* 1/500000[e]. Levés effectués de 1949 à 1950. *Notice explicative sur la feuille Banyo*, par P. KOCH. Levés effectués de 1949 à 1951. *Notice explicative sur la feuille Bangassou-Ouest*, par J.-L. MESTRAUD. Paris, Imprimerie nationale, 1953 ; 2 fasc. 23,5 cm.

Annual Report of the national oceanographic council 1952-1953. Cambridge, At the University Press, 1954 ; 1 fasc. 25 cm.

Reports of the swedish deep-sea expedition 1947-1948, edited by HANS PETTERSSON. Vol. III. *Physics and Chemistry*. Fasc. 2. Göteborg, Elanders boktryckeri Aktiebolag, s. d. ; 1 fasc. 29,5 cm.

Annual report of the director of the astronomical Observatory of Harvad college for the year ending september 30, 1952, by HARLOW SHAPLEY. Cambridge, Mass. Published by the University, 1953 ; 1 fasc. 20,5 cm.

Note on the distribution of RR *lyræ variables*, by HARLOW SHAPLEY. Reprinted from the *Astronomical Journal*, 58, n° 5, 1953 ; 1 feuillet 27 cm.

Magellanic clouds. VI. *Revised distances and Luminosities*. VII. *Star colors and luminosities in five constellations*, by HARLOW SHAPLEY and VIRGINIA MCKIBBEN NAIL. Reprinted from the *National Academy of Sciences*. Vol. XXXIX, n° 5, 1953 ; 1 fasc. 25,5 cm.

Leonhardi Euleri. Commentationes geometricæ. Vol. primum, edidit ANDREAS SPEISER. Auctoritate et impensis Societatis scientiarum naturalium helveticæ, Lausannæ 1953. Venditioni exponunt Orell Füssli Turici ; 1 vol. 29 cm.

Extraits du *Bulletin de la Société française de minéralogie* : 1932, *Contribution à l'étude des roches métamorphiques du massif d'Alger*. 1931, *Sur la présence du mercure dans les environs de Montpellier* (*Hérault*), par LOUIS ROYER ; 2 fasc. 22 cm.

Extraits du *Bulletin du service de la carte géologique de l'Algérie*. 2[e] série, 1933 : *Stratigraphie. Étude pétrographique des roches métamorphiques du Massif d'Alger*, par LOUIS ROYER. 5[e] série, 1937 : *Pétrographie. Les terrains cristallophylliens des massifs d'Alger et de la grande Kabylie*, par LOUIS ROYER. Alger, Imprimerie Jules Carbonel ; 2 fasc. 24,5 cm.

Extraits du *Bulletin de la Société géologique de France*, 5[e] série. T. VIII, 1938 : *Les causes possibles de l'aspect bréchoïde de certaines roches*. T. IX, 1939 : *La Carélie et la péninsule de Kola d'après l'excursion du* XVII[e] *Congrès géologique international*, par LOUIS ROYER ; 2 fasc. 25 cm.

Les états mésomorphes et la biréfringence magnétique, par LOUIS ROYER. Extrait du *Journal de physique et le Radium*. T. V, série 6, n° 7, 1924; 1 fasc. 26,5 cm.

Une nouvelle industrie minière en Alsace : la barytine, par LOUIS ROYER, in *Bulletin de l'Association philomathique d'Alsace et de Lorraine*. T. VII. Fasc. 1, 1925. Saverne, A. Fuchs, 1926; 1 fasc. 22 cm.

Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle des cristaux d'espèces différentes, par LOUIS ROYER. *Thèse*. Sens, Société générale d'imprimerie et d'édition, 1928; 1 fasc. 22 cm.

Sur la décroissance du cristal dans un milieu isotrope actif, par LOUIS ROYER, in *Bulletin de la Société française de minéralogie*. T. LIII, 1930. Paris, Masson, 1930 ; 1 fasc. 22 cm.

Eine Bemerkung zu der Arbeit von H. Lassen und L. Brück, Herstellung von dünnen Silbereinkristallen und ihre Untersuchung mit Elektronenstrahlen, von LOUIS ROYER, in *Annalen der Physik*. Folge 5. Bd 23. Heft 1, 1935; 1 feuille 23 cm.

Diskussion zum Artikel : G. KALB, *Die Bedeutung der Vizinalerscheinungen für die Bestimmung der Symmetrie und Formenentwicklung der Kristallarten*, von LOUIS ROYER, in *Zeitschrift für Kristallographie* 93, 1936. Leipzig, Akademische verlagsgesellschaft M. B. M., 1936; 1 feuillet 23 cm.

(*A suivre.*)

